



# Mesures, modélisations et simulations numériques des propriétés optiques effectives de métamatériaux auto-assemblés

Kevin Ehrhardt

## ► To cite this version:

Kevin Ehrhardt. Mesures, modélisations et simulations numériques des propriétés optiques effectives de métamatériaux auto-assemblés. Autre. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0309 . tel-01193139

**HAL Id: tel-01193139**

**<https://theses.hal.science/tel-01193139>**

Submitted on 4 Sep 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

Par Kévin EHRHARDT

---

**Mesures, modélisations et simulations numériques  
des propriétés optiques effectives de métamatériaux  
auto-assemblés**

---

Sous la direction de : Virginie PONSINET  
(co-directeur : Ashod ARADIAN)

Soutenue le 15 décembre 2014.

Membres du jury :

M. RICETTI, Philippe  
Mme CAMELIO, Sophie  
M. GALLAS, Bruno  
Mme MAÎTRE, Agnès  
M. GRANSART, Sylvain  
Mme PONSINET, Virginie  
M. ARADIAN, Ashod

Directeur de recherche, CRPP  
Professeure, Institut Pprime  
Chargé de recherche, INSP  
Professeure, INSP  
DGA  
Chargée de recherche, CRPP  
Chargé de recherche, CRPP

Président  
Rapporteuse  
Rapporteur  
Examinatrice  
Invité  
Directrice de thèse  
Co-directeur de thèse





# Remerciements

Trois années se sont écoulées depuis que j’ai intégré le CRPP, trois années qui se sont révélées extrêmement riches mais aussi difficiles, à tous les niveaux. Je profite de cet espace pour remercier chaleureusement tous ceux qui, de près ou de loin, m’ont permis d’aller jusqu’au bout de ce travail de thèse. Je m’excuse par avance pour les éventuels oublis.

Je remercie ainsi en premier lieu l’ensemble des membres du Centre de Recherche Paul Pascal, à commencer par son directeur, Philippe Richetti, pour m’avoir accueilli. Je tiens à remercier les membres de mon jury : Sophie Camélio, Bruno Gallas, Agnès Maître et Sylvain Gransart d’avoir accepté de se pencher sur mes travaux de thèse et d’en faire la critique.

Plus particulièrement, j’adresse mes sincères remerciements à mes encadrants, Virginie Ponsinet et Ashod Aradian, ainsi qu’à Philippe Barois, pour toute l’aide qu’ils ont pu m’apporter, pour tous ces conseils qui m’ont permis d’aller plus loin et de continuer à construire ma pensée scientifique. Leur contact a assurément été très enrichissant, et la transition entre l’étudiant fraîchement sorti des amphithéâtres et le chercheur en devenir s’est ainsi faite naturellement. Je les remercie par ailleurs aussi pour leur soutien précieux lors des moments plus difficiles. Pour toutes ces raisons, j’ai vraiment la sensation d’avoir fait le bon choix face à l’alternative qui s’est imposée à moi au sortir de ma deuxième année de Master.

Je remercie l’ensemble du personnel du laboratoire, qui m’a assisté tout au long de cette thèse. J’adresse une mention spéciale à notre hôtesse d’accueil, Nathalie Touzé, qui déploie une énergie inépuisable pour partager sa bonne humeur au quotidien. Je remercie Béatrice Huynh-Tan, la cellule bâtiment avec Stéphane Béchemin et Lionel Chevalier, le service gestion avec Béatrice Dupin, Elisabeth Hortolland et Josiane Parzych, l’atelier mécanique avec Philippe Barboteau, Jean-Yves Juanico et Emmanuel Texier, le service bibliothèque avec Nadine Laffarge, et enfin le service informatique avec Philippe Hortolland, Jean-Luc Laborde et les adorables Anne Facq et Sandrine Maillet. Je remercie également ceux qui ont été plus étroitement en lien avec le côté scientifique de la thèse : Mbolotiana Rajaorivelo pour la synthèse des nanoparticules d’or, Isabelle Ly pour tout ce qui concerne l’imagerie par microscopie électronique à transmission, ainsi qu’Ahmed Bentaleb pour la résolution des divers problèmes techniques liés à l’ellipsomètre.

Le métier de chercheur repose sur des collaborations nationales et internationales, et j’ai ainsi eu la chance de faire partie intégrante de plusieurs réseaux me permettant d’acquérir une multitude de compétences. Je remercie ici les personnes que j’ai pu rencontrer à ces occasions.

Au sein de l’ANR NanoDiEllipso, j’ai bénéficié de l’expérience de nombreuses personnes sur la technique d’ellipsométrie. J’ai ainsi énormément appris au contact de Marc Warenghem, Yves Borensztein, Denis Cattelan, Michel Stchakovsky, Bruno Gallas et Emmanuelle Lacaze. Au-delà du cadre professionnel, nos réunions de travail ont toujours été l’occasion de partager des moments vraiment sympathiques.

Au travers du projet européen Metachem, j’aurai eu l’opportunité de travailler aux côtés de Christophe Craeye et Nilufer Ozdemir, de l’Université Catholique de Louvain, pendant un certain temps. Je les remercie pour leur gentillesse, leur patience et leur dévouement pour me présenter quelques rouages de ce domaine particulier qu’est le numérique. La collaboration avec Antonio de Luca, du LICRYL (Université de Calabre), sur les métamatériaux à gain aura consisté, pour moi, en une semaine certes chargée mais surtout très enrichissante et stimulante, pleine d’échanges avec Antonio. Elle illustre bien

l'excitation qui résulte de l'exploration d'un phénomène nouveau et le plaisir de partager ses idées afin de le mettre en évidence et d'en discuter les mécanismes.

J'ai eu grand plaisir aussi à travailler avec nos amis bordelais du LOF, Jacques Leng, Jean-Baptiste Salmon et Antonio Iazzolino. Cette collaboration aura permis, elle aussi, de beaux moments.

Mais revenons au niveau local. Je remercie les membres de cette équipe scientifique dédiée aux métamatériaux qui m'ont accueilli à bras ouverts et avec qui j'ai toujours eu plaisir à interagir. Ce sont, pour moi, autant des amis que des collègues. En plus d'Ashod, de Virginie et de Philippe, je remercie Olivier Merchiers, Alessandro Veltri, Julien Vieaud, Sylvain Lannebère, Ludivine Malassis, Clémence Tallet, Alexandre Baron, Johann Toudert et Xuan Wang. Mes pensées vont à Jose María Rico García, que je n'oublierai pas.

Je n'éluderai pas nos fort sympathiques cousins acousticiens : Olivier Mondain-Monval, Kévin Zimny, Simon Raffy et Aurore Merlin.

Viennent les personnes que j'ai pu côtoyer au quotidien, en plus de ceux précédemment cités : Kévin Bougis, Marion Baillot, Pierre Fauché, Mélodie Auriol, Vincent Sénéchal, Jonathan Idier, Rémy Robertson, Birte Riechers, Deniz Pekin et Bosi Mao, sans oublier mes cobureaux d'excellente compagnie : Fabienne Dragin, Yu Wang, Cintia Mateo et Antoine Robert.

Toutes ces personnes ont été importantes, vraiment, mais j'aimerais parmi elles en remercier particulièrement trois : Kévin (Bougis) et Aurore, à qui je dirais ici simplement « merci d'avoir été là » sans plus de détail, ainsi qu'Alexandre.

Alexandre, c'est pour moi le camarade de jeu par excellence, celui qui, de la même manière que moi – je pense –, ne va jamais réfréner sa curiosité, va toujours chercher à comprendre le plus loin possible, à débattre en cherchant à garder une ouverture d'esprit maximale, et ne s'arrête jamais. Alors il suffit qu'on nous mette dans la même pièce pour que s'amorce une partie de ping-pong intellectuel sans fin, puisque je suis moi-même, comme j'ai pu brillamment le démontrer lors de ma soutenance, sujet aux digressions interminables. L'énorme point positif est que cela a toujours suscité une effervescence motrice qui rend le « jeu » fécond, en particulier au niveau scientifique. Bref, c'était tout simplement génial, et pour ça, merci M.Baron !

Pour finir, je remercie enfin toute ma famille pour son soutien durant ces trois ans, ainsi que pour avoir été présents lors de ma soutenance. Merci à vous.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>I Contexte, état de l'art et motivation</b>	<b>11</b>
I.1 Notion de métamatériau et historique . . . . .	11
I.1.1 Les travaux théoriques de V. Veselago . . . . .	12
I.1.2 Des structures de J. Pendry aux validations expérimentales de D. Smith . . . .	13
I.1.3 La première application potentielle : la lentille parfaite . . . . .	13
I.2 Applications, propriétés des métamatériaux . . . . .	13
I.3 Fabrication des métamatériaux . . . . .	14
I.3.1 Métamatériaux par méthodes descendantes . . . . .	14
I.3.2 Méthodes ascendantes . . . . .	15
I.3.3 Auto-assemblage des nanorésonateurs . . . . .	17
I.3.4 Systèmes fabriqués et étudiés à Bordeaux . . . . .	18
I.4 Mesure des propriétés optiques des milieux nanostructurés . . . . .	19
I.4.1 Problématiques fondamentales . . . . .	21
I.4.2 Techniques de caractérisation optiques . . . . .	22
I.5 Conclusions . . . . .	22
<b>II Notions théoriques</b>	<b>23</b>
II.1 Propriétés électromagnétiques des matériaux . . . . .	24
II.1.1 Propagation de la lumière dans le vide . . . . .	24
II.1.1.1 Les équations de Maxwell dans le vide et l'équation d'onde . . . . .	24
II.1.1.2 Les ondes planes monochromatiques . . . . .	24
II.1.1.3 États de polarisation de la lumière . . . . .	25
II.1.1.4 Relation de dispersion dans le vide . . . . .	26
II.1.2 Propagation de la lumière dans un milieu . . . . .	27
II.1.2.1 Les équations de Maxwell dans les milieux et l'équation d'onde . . . .	27
II.1.2.2 Propagation dans un milieu isotrope . . . . .	27
II.1.2.3 Relation de dispersion dans les milieux . . . . .	28
II.1.2.4 Vitesse de phase et indice optique d'un milieu . . . . .	28
II.1.3 Théorème de Poynting et flux d'énergie . . . . .	29
II.1.3.1 Théorème général . . . . .	29
II.1.3.2 Théorème pour des champs harmoniques en notation complexe . . . .	29
II.1.4 Propagation de la lumière dans un milieu anisotrope uniaxe . . . . .	29
II.1.5 Origine microscopique de l'indice de réfraction . . . . .	30
II.1.6 Fonction de dispersion des matériaux . . . . .	31
II.1.6.1 Matériaux diélectriques . . . . .	31
II.1.6.2 Métaux . . . . .	34
II.1.7 Milieux elliptiques et milieux hyperboliques . . . . .	35
II.2 Optique des milieux stratifiés . . . . .	37
II.2.1 Réfraction et réflexion de la lumière : coefficients de Fresnel . . . . .	37

II.2.1.1	Lois de Snell-Descartes . . . . .	37
II.2.1.2	Du point de vue des amplitudes : réflexion et transmission . . . . .	37
II.2.1.3	Du point de vue des énergies : réflectance et transmittance . . . . .	38
II.2.2	Phénomène d'interférences et système à trois milieux . . . . .	39
II.2.3	Réponse d'une structure multicouche plane : algorithme récursif de Parratt . .	42
II.3	Propriétés optiques de nanoparticules métalliques individuelles . . . . .	43
II.3.1	Polarisabilité d'une particule dans un milieu infini . . . . .	43
II.3.2	Résonance plasmonique d'une nanoparticule . . . . .	44
II.3.3	Effets de taille finie sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or . . . .	45
II.3.4	Notion de section efficace . . . . .	46
II.4	Homogénéisation, milieux effectifs et lois de mélange . . . . .	48
II.4.1	Homogénéisation d'un matériau massif : relation de Clausius-Mossotti . . . . .	49
II.4.2	Inclusions sphériques diluées dans une matrice hôte : loi de Maxwell-Garnett .	50
II.4.3	Loi de mélange pour les milieux concentrés . . . . .	52
II.4.4	Homogénéisation d'une structure lamellaire plane infinie . . . . .	52
II.5	Effets de substrat . . . . .	54
II.5.1	Méthode des charges images . . . . .	54
II.5.2	Expression de la polarisabilité de nanoparticules proches d'une interface . . .	55
II.6	Conclusion . . . . .	56
<b>III</b>	<b>Outils expérimentaux et numériques</b> . . . . .	<b>57</b>
III.1	Ellipsométrie spectroscopique . . . . .	57
III.1.1	Principe de l'ellipsométrie . . . . .	57
III.1.2	Ellipsométrie des milieux anisotropes . . . . .	58
III.1.3	Description de l'ellipsomètre . . . . .	59
III.1.3.1	Polariseur Rochon . . . . .	60
III.1.3.2	Modulateur photoélastique . . . . .	60
III.1.4	La représentation de Jones . . . . .	61
III.1.5	La mesure en ellipsométrie à modulation de phase . . . . .	62
III.1.6	Phénomène de dépolarisation . . . . .	63
III.1.7	Modèle ellipsométrique et méthodologie d'extraction des paramètres optiques .	64
III.1.7.1	Extraction analytique : le cas du milieu semi-infini . . . . .	64
III.1.7.2	Méthodes numériques d'extraction . . . . .	65
III.2	Simulations numériques par la méthode des éléments finis . . . . .	67
III.2.1	Méthode des éléments finis et méthode des différences finies temporelles (FDTD)	68
III.2.2	Logiciel HFSS® . . . . .	69
III.3	Conclusions . . . . .	72
<b>IV</b>	<b>Exaltation de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'or au voisinage d'un substrat</b> . . . . .	<b>73</b>
IV.1	Système expérimental . . . . .	74
IV.1.1	Synthèse des nanoparticules d'or . . . . .	74
IV.1.2	Dépôt du film de polymère : méthode <i>layer-by-layer</i> . . . . .	74
IV.1.3	Dépôt de nanoparticules d'or par pulvérisation . . . . .	75
IV.2	Analyse structurale des échantillons . . . . .	75
IV.2.1	Microscopie à force atomique . . . . .	75
IV.2.2	Réflectivité des rayons X . . . . .	76
IV.3	Étude optique des échantillons . . . . .	79
IV.3.1	Étude des nanoparticules d'or en suspension par spectrophotométrie . . . . .	79
IV.3.2	Étude optique des échantillons finaux . . . . .	80
IV.3.2.1	Ellipsométrie spectroscopique . . . . .	80
IV.3.2.2	Section efficace : résultats expérimentaux et discussion . . . . .	84
IV.4	Discussion des résultats expérimentaux . . . . .	84
IV.5	Investigation numérique . . . . .	88

IV.5.1	Description du design de simulation . . . . .	88
IV.5.2	Méthode d'extraction de la section efficace d'absorption . . . . .	92
IV.5.3	Extraction numérique de la section efficace et discussion . . . . .	93
IV.5.3.1	Section efficace en incidence normale . . . . .	93
IV.5.3.2	Section efficace dans les conditions ellipsométriques . . . . .	97
IV.6	Comparaison entre expériences, simulations et théorie : discussion . . . . .	100
IV.7	Conclusions . . . . .	102
<b>V</b>	<b>Détermination des propriétés optiques effectives de films denses composites polymère/nanoparticules d'or par ellipsométrie spectroscopique</b>	<b>103</b>
V.1	Structures étudiées et motivation . . . . .	104
V.2	Fabrication des échantillons . . . . .	104
V.2.1	Échantillons du CRPP . . . . .	105
V.2.1.1	Nanoparticules d'or . . . . .	105
V.2.1.2	La matrice de polymère : le poly(alcool vinylique) . . . . .	106
V.2.1.3	Élaboration des films composites . . . . .	107
V.2.1.4	Série fabriquée . . . . .	107
V.2.1.5	Étude structurale par réflectivité des rayons X . . . . .	108
V.2.2	Échantillons de UMASS . . . . .	109
V.2.2.1	Constitution des échantillons . . . . .	109
V.2.2.2	Étude structurale . . . . .	110
V.3	Mesures optiques et extraction des indices . . . . .	110
V.3.1	Analyse optique des films denses épais (UMASS) . . . . .	111
V.3.1.1	Détermination de l'épaisseur par ellipsométrie . . . . .	111
V.3.1.2	Extraction des grandeurs optiques par inversions $\lambda$ -par- $\lambda$ . . . . .	111
V.3.1.3	Extraction des grandeurs optiques par fonctions de dispersion . . . . .	113
V.3.1.4	Conclusion . . . . .	116
V.3.2	Analyse optique des films denses fins (CRPP) . . . . .	116
V.3.2.1	Extractions des grandeurs optiques par inversions $\lambda$ -par- $\lambda$ . . . . .	116
V.3.2.2	Extractions des grandeurs optiques par fonctions de dispersion . . . . .	119
V.3.2.3	Conclusions . . . . .	119
V.4	Discussion des résultats, lois de milieu effectif . . . . .	120
V.4.1	Échec de la loi de Maxwell-Garnett standard . . . . .	120
V.4.1.1	Films denses épais . . . . .	120
V.4.1.2	Films denses fins . . . . .	123
V.4.2	Extension de la loi de Maxwell-Garnett par l'approche des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes . . . . .	124
V.4.2.1	Motivation . . . . .	124
V.4.2.2	Présentation du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes . . . . .	125
V.4.2.3	Ingrédients . . . . .	125
V.4.2.4	Conclusion . . . . .	126
V.4.3	Application à l'analyse ellipsométrique des systèmes expérimentaux . . . . .	127
V.4.3.1	Films dilués . . . . .	127
V.4.3.2	Films denses épais . . . . .	127
V.4.3.3	Films denses fins . . . . .	127
V.5	Conclusions . . . . .	129
<b>VI</b>	<b>Détermination des propriétés optiques effectives de structures lamellaires auto-assemblées chargées en nanoparticules d'or par ellipsométrie spectroscopique</b>	<b>131</b>
VI.1	Motivation . . . . .	131
VI.2	Fabrication des échantillons . . . . .	132
VI.2.1	Copolymères à blocs et diagramme de phases . . . . .	133
VI.2.2	Croissance <i>in situ</i> des nanoparticules d'or dans le film de copolymères . . . . .	133
VI.2.3	Séries produites et données structurales . . . . .	133

VI.3 Méthodologie d'extraction des propriétés optiques anisotropes . . . . .	134
VI.3.1 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope libre . . . . .	135
VI.3.1.1 Procédure d'inversion anisotrope . . . . .	135
VI.3.1.2 Tests numériques de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope libre . . . . .	137
VI.3.2 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope contrainte par LIF . . . . .	139
VI.3.2.1 Conditions de validité LIF vs échantillons lamellaires numériques . . .	139
VI.3.2.2 Test numérique de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ contrainte par LIF . . . . .	139
VI.3.3 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie . . . . .	142
VI.3.3.1 Procédure d'inversion . . . . .	142
VI.3.3.2 Tests numériques . . . . .	143
VI.3.4 Conclusion sur les méthodes d'extraction basées sur les inversions $\lambda$ -par- $\lambda$ . . .	143
VI.4 Résultats expérimentaux . . . . .	143
VI.4.1 Films à lamelles épaisses . . . . .	143
VI.4.1.1 Rappel des échantillons . . . . .	143
VI.4.1.2 Application de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie .	144
VI.4.1.3 Analyse par modèle en couches . . . . .	144
VI.4.1.4 Conclusion . . . . .	147
VI.4.2 Films à lamelles fines . . . . .	147
VI.4.2.1 Rappel des échantillons . . . . .	147
VI.4.2.2 Application de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie .	147
VI.4.2.3 Application de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope contrainte par LIF . . .	148
VI.4.2.4 Conclusion . . . . .	151
VI.5 Conclusions . . . . .	153
<b>Conclusion générale</b>	<b>155</b>
<b>Annexe I : Calcul de pertes additionnelles</b>	<b>161</b>
<b>Annexe II : Modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes</b>	<b>163</b>
VI.5.1 Présentation du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes . . . . .	163
VI.5.1.1 Ingrédients . . . . .	163
VI.5.1.2 Distribution d'ellipsoïdes . . . . .	166
VI.5.1.3 Conclusion . . . . .	167

# Introduction générale

Au cours des récentes décennies, les matériaux nanostructurés ont connu un développement spectaculaire, en raison des progrès dans les techniques de fabrication, qu'elles soient « descendantes » (*top-down*), c'est-à-dire associées aux techniques de nanolithographie modernes, ou bien « montantes » (*bottom-up*), c'est-à-dire faisant appel aux procédés issus de la nanochimie et de l'assemblage. Un vaste ensemble de fonctionnalités nouvelles s'appliquant à toutes sortes de domaines technologiques ont ainsi pu être atteintes.

Au sein de cette classe de matériaux nanostructurés, les métamatériaux optiques sont apparus au début de ce siècle comme une nouvelle catégorie de matériaux fonctionnels : ce sont des matériaux composites artificiels possédant une structure interne dont les tailles caractéristiques sont très inférieures à la longueur d'onde des ondes incidentes. Cette structure interne, spécifiquement designée pour interagir avec l'onde électromagnétique, leur confère des propriétés électromagnétiques inhabituelles, voire extraordinaires, comme des valeurs extrêmes de la permittivité électrique, l'émergence de magnétisme artificiel, un indice optique inférieur à l'unité ou au contraire très grand, etc. Le domaine des métamatériaux est un domaine scientifique jeune qui a connu un développement rapide, suscité autant par les questions fondamentales qu'il pose que par les applications potentielles qu'il permet d'envisager (imagerie de super-résolution, camouflage optique, miniaturisation des antennes, manipulation des ondes, etc.).

Le groupe « Métamatériaux » du Centre de Recherche Paul Pascal (CNRS UPR 8641) de l'Université de Bordeaux, au sein duquel j'ai mené les travaux de thèse ici présentés, a développé depuis 2008 une approche des métamatériaux via une démarche *bottom-up*, en s'appuyant sur son expérience en physico-chimie ainsi que sur le riche substrat du campus bordelais dans les domaines de la chimie et des matériaux. Les recherches suivies au laboratoire se sont focalisées sur différents types de structures (auto-) assemblées, dont les briques élémentaires sont des particules métalliques de géométrie plus ou moins complexe, présentant la propriété de résonner à certaines fréquences du spectre visible sous l'effet de l'excitation de l'onde incidente : il s'agit de la « résonance de plasmon » apparaissant aux interfaces entre un métal et un diélectrique.

Une fois ces nanostructures composites métal-diélectrique produites, se pose la question cruciale de comment mesurer et démontrer la présence ou l'absence des propriétés optiques recherchées. Plus généralement, pour l'ensemble de ces nanocomposites à visée optique, le design et le développement de dispositifs efficaces dépendent évidemment de la bonne compréhension de la relation entre la nanostructure mise en place et les propriétés optiques effectivement observée. Une des techniques de choix pour l'analyse des propriétés optiques est l'ellipsométrie spectroscopique, technique puissante et très sensible ayant amplement fait ses preuves pour la caractérisation optique de films minces de matériaux « conventionnels » et utilisée en routine pour le contrôle des substrats dans l'industrie des semi-conducteurs. Si elle reste incontournable, l'ellipsométrie appliquée à l'étude des milieux nanostructurés se révèle, dans l'état actuel des connaissances, un art délicat laissant de nombreuses questions ouvertes, en particulier concernant la validité des méthodes d'extraction des grandeurs optiques à partir des mesures brutes, qui s'appuient en général sur une hypothèse de milieu effectif dans lequel l'échantillon est supposé descriptible par un milieu homogène présentant un indice optique moyenné. De plus, parce qu'ils sont auto-assemblés, les nanocomposites considérés présentent une structure caractérisée par un certain degré de désordre, qui restreint les types de modélisation pouvant être mises en œuvre pour leur description. C'est ainsi l'exploration de la relation entre nanostructure et propriétés optiques et son analyse en utilisant l'ellipsométrie spectroscopique qui a formé le cœur de notre travail.



Nous nous sommes intéressés à trois types d'échantillons fabriqués directement au CRPP, ou par des collaborateurs du CRPP, que nous évoquons ci-dessous. Ce manuscrit de thèse est organisé selon le schéma suivant. Dans le premier chapitre, nous commençons par présenter le contexte scientifique dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, le domaine des métamatériaux. Nous passerons en revue les avancées récentes dans ce domaine. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les notions théoriques d'électromagnétisme utiles à l'analyse, l'interprétation et la compréhension des résultats expérimentaux et numériques liés aux propriétés optiques des matériaux. Le troisième chapitre décrit les outils expérimentaux et numériques mis en œuvre pour obtenir ces résultats, que sont l'ellipsométrie spectroscopique et la méthode des éléments finis.

Les chapitres 4, 5 et 6 sont chacun consacrés à l'étude d'une des trois types de structures susmentionnées. Le chapitre 4 traite des propriétés optiques de nanoparticules d'or désordonnées, disposées en monocouches, et déposées à une distance contrôlée d'un substrat de silicium. Ce système, bidimensionnel, permet de mieux comprendre l'influence des effets de substrat sur ces propriétés optiques individuelles. Le chapitre 5 concerne l'étude de films composites constitués de polymère et de nanoparticules d'or désordonnées dans le régime dense en nanoparticules (de fraction volumique en or supérieure à 5 %). Deux systèmes de ce type permettent d'explorer d'une part la gamme des films fins, avec une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, et d'autre part, la gamme des films épais, pour laquelle l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Enfin, dans le chapitre 6, nous nous intéressons aux propriétés optiques d'empilements de copolymères à bloc en phase lamellaire, lorsque l'un des blocs est chargé sélectivement en nanoparticules d'or tandis que l'autre reste diélectrique. Nous développons des méthodologies d'analyse de la relation entre la nanostructure lamellaire et les propriétés optiques, en vue de pouvoir mettre en évidence un éventuel caractère hyperbolique du milieu effectif correspondant.

# Chapitre I

## Contexte, état de l'art et motivation

### Sommaire

<b>I.1</b>	<b>Notion de métamatériau et historique</b>	<b>11</b>
I.1.1	Les travaux théoriques de V. Veselago	12
I.1.2	Des structures de J. Pendry aux validations expérimentales de D. Smith	13
I.1.3	La première application potentielle : la lentille parfaite	13
<b>I.2</b>	<b>Applications, propriétés des métamatériaux</b>	<b>13</b>
<b>I.3</b>	<b>Fabrication des métamatériaux</b>	<b>14</b>
I.3.1	Métamatériaux par méthodes descendantes	14
I.3.2	Méthodes ascendantes	15
I.3.3	Auto-assemblage des nanorésonateurs	17
I.3.4	Systèmes fabriqués et étudiés à Bordeaux	18
<b>I.4</b>	<b>Mesure des propriétés optiques des milieux nanostructurés</b>	<b>19</b>
I.4.1	Problématiques fondamentales	21
I.4.2	Techniques de caractérisation optiques	22
<b>I.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>22</b>

### I.1 Notion de métamatériau et historique

Le mot métamatériau apparaît pour la première fois dans la littérature en 2000 [1]. Constitué du préfixe « méta- », signifiant « au delà de » en grec, et de « matériau », le terme désigne une classe émergente de matériaux, de structure contrôlée, dont les propriétés sont inhabituelles par rapport aux matériaux conventionnels. Cette thématique très vaste touche de nombreux pans de la physique (électromagnétisme, acoustique, thermique, sismique, etc.) [1, 2, 3, 4] et les propriétés en question peuvent donc être de nature très différente. Une caractéristique commune à tous les métamatériaux est que, pour que ces propriétés nouvelles apparaissent, les dimensions caractéristiques de leur structure interne soient très inférieures aux longueurs d'onde des ondes du domaine physique concerné. Cette contrainte explique que la thématique des métamatériaux est un champ de recherche encore jeune, pour lesquelles des techniques de fabrication de pointe sont souvent nécessaires. C'est le cas des métamatériaux électromagnétiques opérant dans le domaine du spectre visible, où la structure interne doit être contrôlée à l'échelle du nanomètre, et auxquels nous nous intéressons dans cette thèse.

Pour résumer, nous adopterons la définition suivante d'un métamatériau :

*« Un métamatériau est un matériau structuré artificiel qui présente des propriétés que l'on ne trouve pas dans la nature. Ces propriétés découlent majoritairement de la structure du matériau, plus que de ses constituants. Le matériau est structuré à une échelle très petite devant les longueurs d'onde auxquelles il opère, de sorte que, bien qu'il soit inhomogène, les ondes (électromagnétiques, acoustiques, etc.) le perçoivent comme homogène. »*

Les propriétés électromagnétiques des matériaux naturels sont représentées par deux grandeurs intervenant dans les équations de Maxwell : la permittivité électrique  $\varepsilon$  et la perméabilité magnétique

$\mu$ . Ces grandeurs, qui en général dépendent de la fréquence, décrivent la réponse du matériau à une excitation électrique et magnétique, respectivement.

Nous représentons sur la figure I.1 un diagramme décrivant les matériaux selon leurs réponses électrique ( $\varepsilon$ ) et magnétique ( $\mu$ ) pour le spectre visible. On remarque que les matériaux naturels explorent à peine le diagramme en se limitant à la droite  $\mu = 1$ , pour lesquels ils se séparent en deux catégories : les métaux et les diélectriques, respectivement pour une permittivité négative ou positive. Parmi les potentialités offertes par les métamatériaux, nous pouvons citer les matériaux optiques magnétiques ( $\varepsilon > 0$  et  $\mu \neq 1$ ) pour des applications de furtivité, les matériaux à fort indice ( $\varepsilon \gg 1$ ) pour les télécommunications, les matériaux à indice nul ( $\varepsilon \ll 1$  et/ou  $\mu \ll 1$ ), ou encore les matériaux doublement négatifs ( $\varepsilon < 0$  et  $\mu < 0$ ) pour l'imagerie de super-résolution.

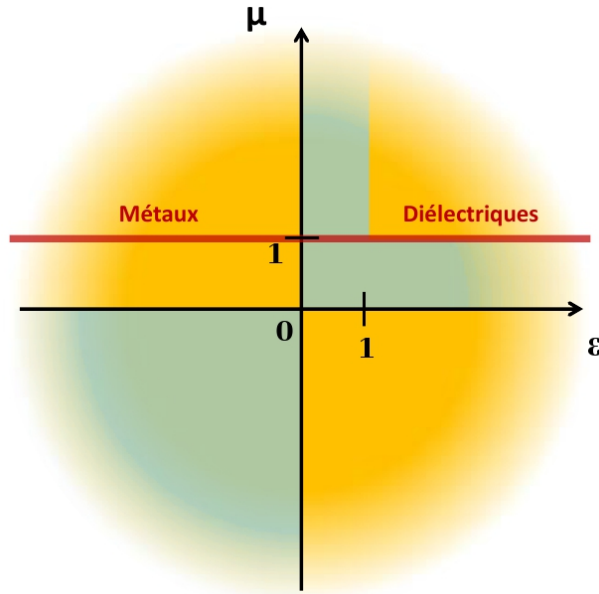


FIGURE I.1 – Diagramme donnant la classification des matériaux selon leur réponse électromagnétique (dans le domaine visible), exprimée en termes de permittivité  $\varepsilon$  et de perméabilité  $\mu$ . Les matériaux conventionnels se limitent à la droite  $\mu = 1$ . Les régions bleutées indiquent les domaines d'intérêt que les métamatériaux peuvent permettre d'explorer.

Nous retraçons succinctement l'histoire du domaine des métamatériaux au travers des premières contributions qui en ont posé les fondations.

### I.1.1 Les travaux théoriques de V. Veselago

En 1968, V. Veselago publie un papier [5] où il s'interroge sur les conséquences, du point de vue de la propagation d'une onde électromagnétique, de l'existence d'un matériau possédant une permittivité  $\varepsilon$  et d'une perméabilité  $\mu$  négatives dans la même gamme de fréquence. Il déduit des équations de Maxwell que dans une telle situation, le trièdre formé par le vecteur d'onde, le champ électrique et le champ magnétique est indirect, tandis que celui formé par le vecteur de Poynting, le champ électrique et le champ magnétique est direct : le vecteur d'onde et le vecteur de Poynting pointent dans des directions opposées, ce qui signifie que la phase et l'énergie de l'onde se propagent eux aussi en sens opposés. Il en résulte des conséquences curieuses, comme un effet Doppler et un effet Cerenkov inversés. Plus intéressant encore, V. Veselago montre que la réfraction qui peut avoir lieu à l'interface entre un matériau classique et un matériau « doublement négatif » a une particularité : le rayon réfracté ne franchit plus la normale au dioptre, il reste du même côté de celle-ci. Ainsi, contrairement à ce que laisse suggérer l'expression de l'indice de réfraction  $n^2 = \varepsilon\mu$ , le changement de signe simultané de la permittivité et de la perméabilité implique un changement de signe de l'indice de réfraction, responsable de ce phénomène de réfraction inhabituel.

Néanmoins, à cette époque, V. Veselago précise qu'aucun matériau connu ne présente de perméabilité négative, rendant toute observation expérimentale de ces phénomènes impossible. Ces travaux ne constituent donc qu'une curiosité théorique pendant plus de trente ans.

### I.1.2 Des structures de J. Pendry aux validations expérimentales de D. Smith

À la fin des années 1990, J. Pendry travaille sur deux types de structures particulières : les réseaux de fils métalliques [6, 7] et d'anneaux coupés [8]. Ces deux types de résonateurs, de dimensions caractéristiques très petites devant la longueur d'onde, lui permettent d'obtenir en théorie des milieux présentant respectivement une permittivité négative et une perméabilité négative dans une gamme de fréquences correspondant aux micro-ondes.

En 2000, l'équipe de D. Smith réalise le premier métamatériau doublement négatif en organisant les fils métalliques et les anneaux coupés au sein de la même structure [1] (voir figure I.2). D. Smith constate que les ondes électromagnétiques ne peuvent pas se propager dans les structures simples, ce qui est attendu lorsqu'un seul des deux paramètres optiques est négatif. En revanche, la propagation est rétablie dans le cas de sa structure hybride, ce qui valide les travaux théoriques de V. Veselago.

Dans une seconde publication [9], ils démontrent que l'indice de réfraction de cette structure est négatif en étudiant la diffusion des ondes par le même métamatériau taillé en prisme.

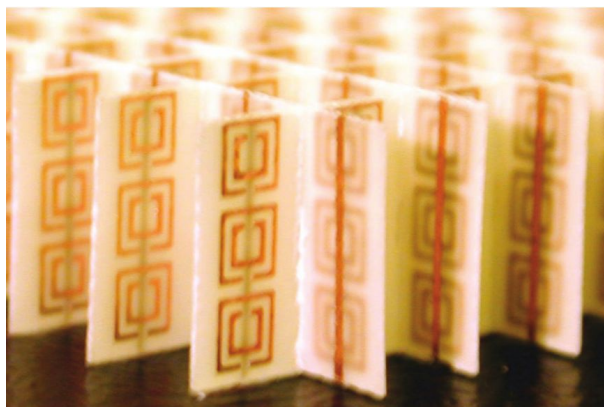


FIGURE I.2 – Photographie du premier métamatériau de permittivité et de perméabilité négatives simultanément, opérant dans la gamme micro-onde (pour des longueurs d'onde autour de 3 cm). Le matériau résulte de l'assemblage d'anneaux coupés et de fils en cuivre organisés en réseau, avec un pas de 5 mm. Tiré de [9].

### I.1.3 La première application potentielle : la lentille parfaite

Les travaux évoqués précédemment jettent les bases d'un nouveau domaine lié à l'électromagnétisme, le domaine des métamatériaux, qui offre de nouvelles possibilités en terme de propriétés optiques disponibles pour un matériau donné (voir figure I.1). Néanmoins, malgré la démonstration spectaculaire de la validité de ses nouveaux concepts, le domaine n'aurait probablement pas connu de développement important en l'absence d'applications potentielles. J. Pendry attire alors l'attention sur la branche naissante des métamatériaux à travers une nouvelle publication, sur la notion d'imagerie parfaite [10]. Il y reprend l'étude d'un système déjà présenté par V. Veselago dans ses travaux originaux, celle d'une lame à faces parallèles d'un matériau d'indice de réfraction  $n = -1$ . Bien que V. Veselago ait pu déjà remarquer les propriétés de refocalisation de cette « lentille plate », J. Pendry remarque que celle-ci, en plus de corriger la phase des ondes qui s'y propagent, amplifie les ondes normalement évanescentes. Cette particularité en fait un système capable de créer une image parfaite d'une source électromagnétique donnée, surmontant la limite de diffraction, et on y fait souvent référence comme la lentille parfaite ou la « superlentille ». À partir de cette première idée novatrice, la branche des métamatériaux connaît alors un développement fulgurant.

## I.2 Applications, propriétés des métamatériaux

Depuis l'idée initiale de J. Pendry, le champ des applications envisagées s'est lui aussi élargi. Nous présenterons les thématiques principales qui motivent les chercheurs du domaine des métamatériaux.

### Imagerie de super-résolution

Les techniques d'imagerie photonique « classiques » se heurtent toutes à une limite fondamentale : la limite de diffraction, qui empêche la formation d'images aux détails typiquement plus fins que  $\lambda/2$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière. Les champs électromagnétiques capables de se propager dans un milieu ne possèdent en effet qu'une partie des informations sur leur source. Les informations manquantes sont portées par des champs évanescents, qui eux ne peuvent se propager librement et restent localisés au voisinage de leur source. L'imagerie de super-résolution consiste à utiliser des dispositifs permettant de manipuler ces champs évanescents et ainsi de dépasser la limite de diffraction.

Plusieurs stratégies liées à différentes façons de manipuler les champs évanescents existent pour ces dispositifs. Nous pourrions ainsi distinguer ceux qui cherchent à amplifier les champs évanescents [11, 12, 13], ceux qui permettent leur propagation au sein même du matériau (matériaux hyperboliques) [14, 15] et ceux qui les convertissent en ondes propagatives dans le milieu ambiant (« hyperlentilles ») [16, 17].

### Camouflage électromagnétique

L'une des applications potentielles les plus spectaculaires du domaine des métamatériaux, et sans conteste la plus connue du grand public, est le camouflage électromagnétique, souvent dénommé « cape d'invisibilité » dans la presse. Le camouflage électromagnétique consiste à contrôler le parcours des ondes électromagnétiques en chaque point de l'espace afin de leur éviter d'interagir avec une région donnée. De l'extérieur, cette région devient alors indétectable aux fréquences de travail du dispositif, puisqu'elle ne modifie aucune caractéristique du rayonnement incident.

Ce principe s'appuie sur l'optique dite de transformation [18], qui consiste à traiter les équations de Maxwell dans une nouvelle métrique afin d'en déduire la distribution spatiale de  $(\varepsilon, \mu)$  permettant d'obtenir le résultat désiré. Le recours aux métamatériaux est alors nécessaire afin de pouvoir contrôler les paramètres  $\varepsilon$  et  $\mu$  au niveau local, et de leur assigner les valeurs requises.

Une nouvelle réalisation de D.Smith [19] valide le concept de cape d'invisibilité en deux dimensions opérant dans les micro-ondes. La cape consiste en des anneaux coupés disposés en cercles concentriques autour de la région à isoler. La géométrie des anneaux varie légèrement en fonction de la distance au centre de manière à créer un gradient des paramètres optiques. C'est ce gradient qui va permettre aux ondes centimétriques de contourner la région à dissimuler.

### Autres applications

Parmi les autres applications envisagées, nous pouvons citer :

- les antennes, que l'on cherche à miniaturiser à des échelles extrêmement petites devant la longueur d'onde (nanoantennes), ou dont on cherche à accroître la directivité grâce aux métamatériaux [20]. Elles peuvent aussi servir à réaliser des absorbeurs très efficaces utiles pour les capteurs photovoltaïques [21].
- les nanocircuits optiques [22, 23, 24] permettant d'envisager l'équivalent de circuits électroniques dans le domaine photonique.
- le contrôle de durées de vie d'émetteurs quantiques. Cette utilisation des métamatériaux à l'interface avec la mécanique quantique permet le développement de sources de photons uniques à haut rendement, cruciales pour la compréhension des lois quantiques.

## I.3 Fabrication des métamatériaux

### I.3.1 Métamatériaux par méthodes descendantes

Toutes les structures que nous avons présentées jusqu'ici ont été fabriquées par des méthodes dites « descendantes » (ou *Top-down* en anglais). Ces méthodes consistent à partir d'un matériau massif pour concevoir les nano-résonateurs désirés par des procédés de lithographie. Des couches minces sont ainsi gravées selon des motifs bien définis. Ces techniques ont l'avantage de permettre un contrôle très fin des structures gravées, ce qui en fait historiquement des techniques de prédilection pour la fabrication des métamatériaux [1, 19, 25, 26] (la figure I.3 illustre les structures qui ont pu être produites). Cependant,

elles demeurent coûteuses en argent comme en temps dans le domaine optique, du fait de la précision à atteindre, de l'ordre du nanomètre. De par le procédé même, elles ne produisent que des structures bidimensionnelles.

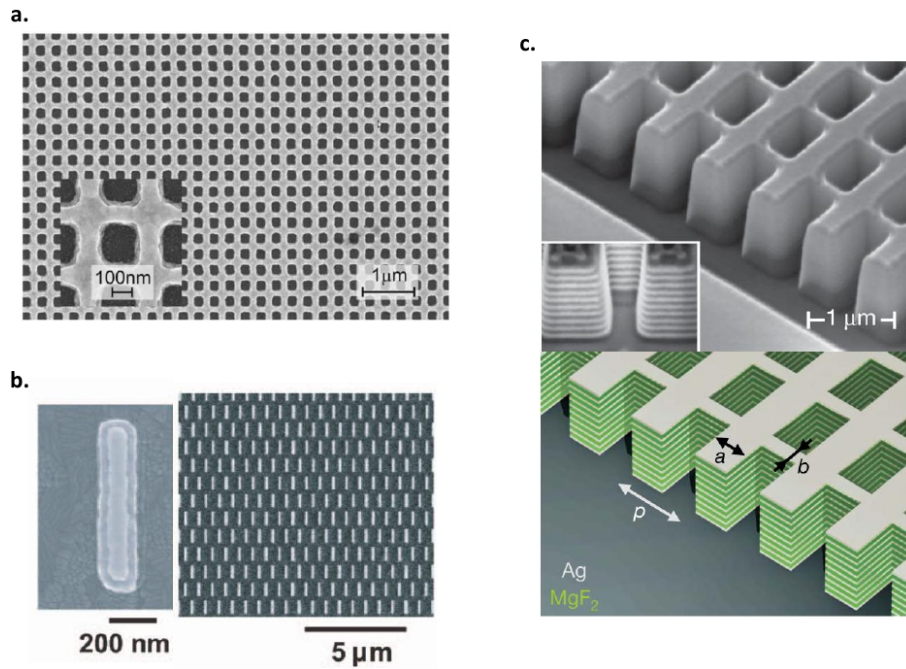


FIGURE I.3 – Métamatériaux fabriqués par lithographie : [a] structure « fishnet » 2D [26], [b] réseau 2D de paires de bâtonnets [27], [c] structure « fishnet » 3D [28]

La figure I.4 résume les efforts réalisés par les différents groupes de recherche. Au cours de la dernière décennie, les résonateurs ont dû être miniaturisés et leur design repensé afin d'obtenir les propriétés particulières des métamatériaux aux fréquences du spectre visible. Leur fabrication en grand nombre reste un défi encore à l'heure actuelle [29]. Dans cette optique, les méthodes de fabrication « ascendantes » (ou *Bottom-up*) sont une alternative intéressante.

### I.3.2 Méthodes ascendantes

D'autres techniques existent et font partie des méthodes dites « ascendantes » (*Bottom-up*). Cette seconde catégorie fait appel à des procédés de chimie qui permettent la synthèse directe des nano-résonateurs qui constitueront les matériaux finaux. Le développement de ces procédés durant ces dernières années donne accès à la synthèse d'une large variété de formes, tailles et organisations de résonateurs [30], dont quelques exemples sont illustrés figure I.5. Citons : les bâtonnets à petit ou grand rapport d'aspect [31, 32], les cubes [33], les nanocages [34], les nanoparticules cœur-écorce [35], les prismes triangulaires [36, 37] ou encore les nanocristaux à branches [38, 39]. Dans le cas de particules anisométriques, plusieurs bandes d'absorption peuvent être observées correspondant à leurs différents axes de symétrie [40, 41]. Les gammes spectrales de résonance en fonction de la morphologie des résonateurs sont représentées sur la figure I.6.

Les techniques ascendantes sont généralement peu coûteuses. De plus, il est tout-à-fait possible de générer un nombre de résonateurs de l'ordre de  $10^{12}$  en une seule synthèse chimique, ce qui surpasse de loin les procédés lithographiques. Ces résonateurs peuvent ensuite être organisés en deux ou trois dimensions selon la technique d'auto-assemblage utilisée. En revanche, la précision obtenue sur la taille et la forme des résonateurs est plus difficile à contrôler, bien que cela dépende de la synthèse employée.

### Résonateurs pour le domaine visible - infrarouge

La conception des métamatériaux opérant dans les domaines visible et infrarouge du spectre électromagnétique pose un certain nombre de difficultés. En effet :



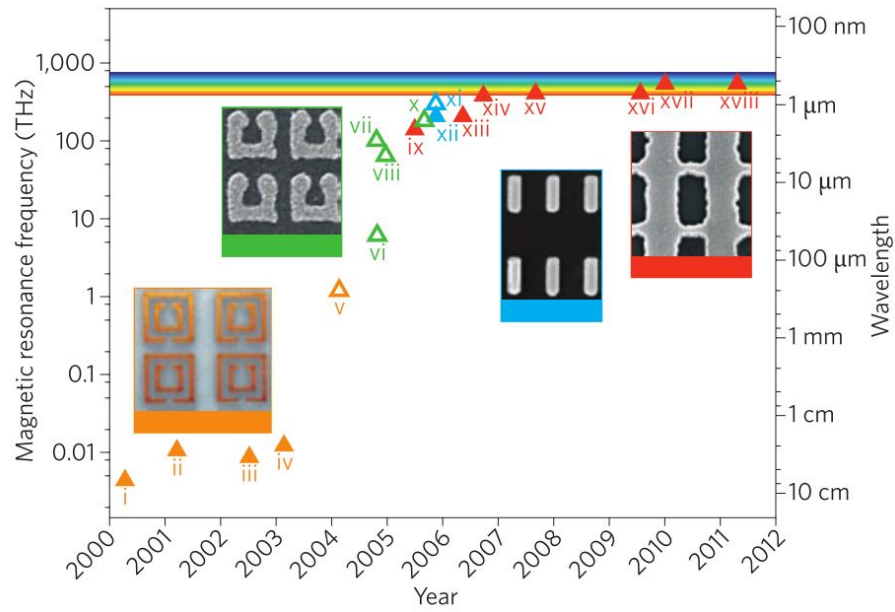


FIGURE I.4 – Évolution des fréquences auxquelles opèrent les métamatériaux à perméabilité négative (triangles creux) et à indice négatif (triangles pleins) au cours de la dernière décennie. Tirée de [29].

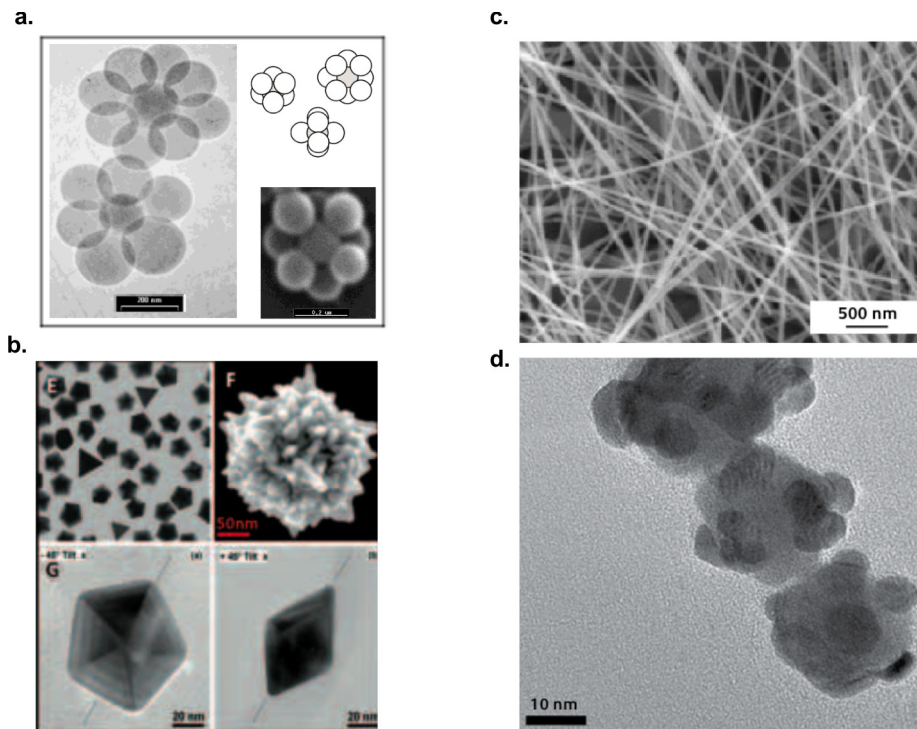


FIGURE I.5 – Exemple de résonateurs synthétisés : [a] « nanocluster daisy » [42], [b] nanoparticules diverses, [c] fils métalliques, [d] « framboises »

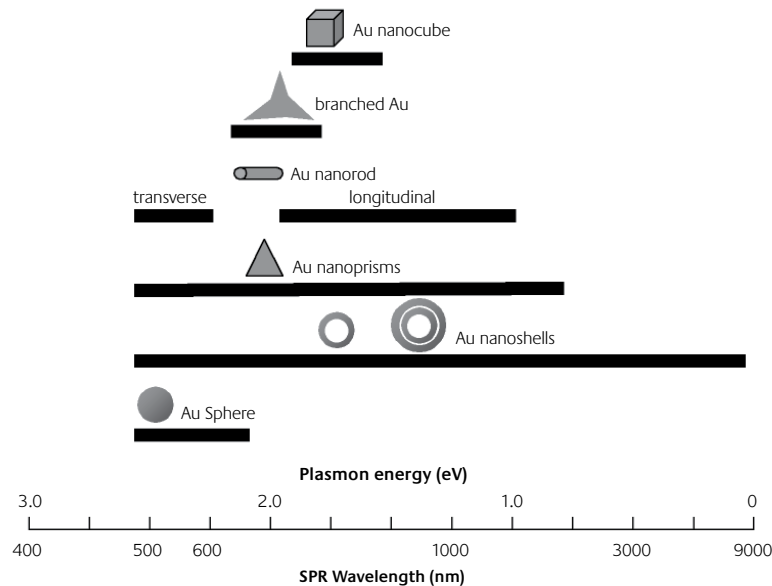


FIGURE I.6 – Fréquence de résonance plasmon en fonction de la morphologie des nanorésonateurs [30].

- Comme nous l’avons déjà mentionné, d’un point de vue pragmatique, la fabrication par lithographie à ces échelles relève du défi technologique.
- Dans ce régime de fréquence, la perméabilité magnétique tend à approcher celle de la perméabilité magnétique dans le vide  $\mu_0$  [43]. Les motifs employés pour les structures des métamatériaux micro-ondes (anneaux tronqués) ne sont plus valables pour générer une perméabilité magnétique artificielle.
- Les métaux, considérés comme des conducteurs quasi-parfaits aux fréquences micro-ondes, ne le sont plus aux fréquences optiques[44].

Pour tenir compte de ces deux derniers points, de nouvelles briques élémentaires ont été envisagées pour fabriquer un matériau doublement négatif, en exploitant la résonance plasmonique de ces structures métalliques. Nous avons ainsi les bâtonnets métalliques [45, 27, 46, 47], les cônes tronqués [25], les anneaux coupés modifiés pour l’infrarouge [48], les réseaux périodiques d’inclusions en contact [49] ou les défauts dans un cristal photonique [50, 51]. Notons aussi l’utilisation d’un guide d’onde anisotrope [52].

### I.3.3 Auto-assemblage des nanorésonateurs

On désigne par « auto-assemblage » la capacité de certains systèmes supramoléculaires à adopter une configuration donnée spontanément. Les systèmes en question peuvent être des macromolécules (polymères), des nanoparticules, des assemblages moléculaires (par exemple, des micelles de surfactant), etc. Ils parviennent à s’organiser par le biais de leurs interactions mutuelles, de nature électrostatique ou stérique, sans intervention extérieure. Les structures auto-assemblées peuvent présenter de l’ordre à longue distance. Leurs tailles caractéristiques sont de 1 à 100 fois la taille des édifices moléculaires. Elles font donc généralement partie de la classe des nanomatériaux. On peut y trouver les phases organisées de surfactants, les cristaux colloïdaux ou encore les copolymères à blocs (voir figure I.7).

Parmi les techniques d’auto-assemblage figurent la sédimentation, l’électrophorèse, l’évaporation de solvant, le spin-coating [53] ou encore la technique de Langmuir-Blodgett [54]. Ces techniques datent pour certaines d’entre elles d’un siècle, mais l’émergence de nouvelles briques élémentaires, toujours mieux contrôlées, donne accès à la fabrication de matériaux fonctionnels plus élaborés [55]. Les inconvénients de ces méthodes de fabrication sont la présence de défauts de structure et leur dispersion en taille. Cependant, la grande force de ces procédés est de parvenir à organiser un très grand nombre d’objets en parallèle, et ce sans intervention extérieure. Il est donc possible d’exploiter efficacement les grandes quantités d’objets qui ont été obtenus par synthèse chimique au préalable.



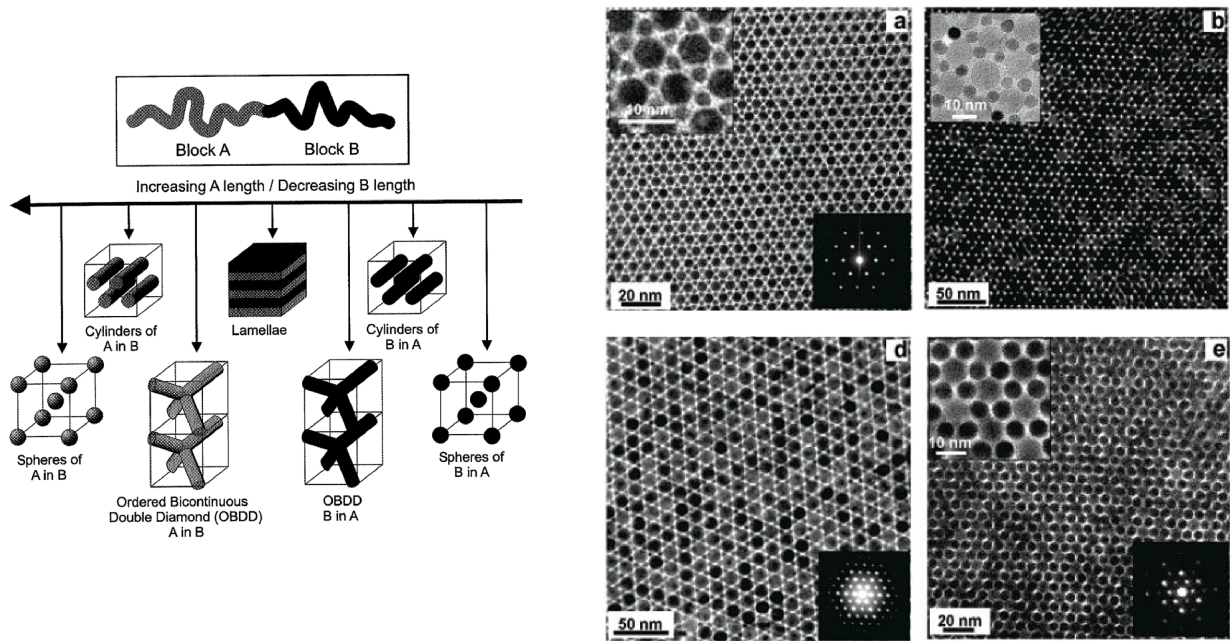


FIGURE I.7 – a. structures d'un copolymère dibloc en fonction du ratio des blocs (image provenant du livre Nanochemistry de Ozin et al. [57]) ; b. nanoparticules organisées (images tirées de [58]).

Les matériaux sont ainsi produits à faibles coûts.

Enfin, un autre avantage des procédés physico-chimiques est de pouvoir jouer facilement sur les dimensions du matériau. Il est ainsi possible d'aller de la fabrication de monocouches de résonateurs à celle d'assemblages en volume [56]. Les systèmes obtenus sont donc bidimensionnels, tridimensionnels, voire dans le régime intermédiaire 2D/3D.

### Métamatériaux pour le domaine visible - infrarouge

Une approche intéressante a été proposée par A. Alù *et coll.* [44] et consiste à utiliser des nanoparticules disposées en cercle afin d'obtenir une boucle de courant, et ainsi une réponse magnétique, ce qui en fait un équivalent des anneaux coupés aux fréquences optiques. Étant donné que ce courant induit résulte de la résonance plasmonique des nanoparticules, le paramètre clé qui régit le moment dipolaire magnétique n'est pas directement la taille du cercle mais la fréquence de résonance. L'utilisation de nanoparticules suggère la possibilité de passer par des voies physico-chimiques pour les fabriquer.

Sur la base de cette structure, C. Simovski d'une part, et K. Rockstuhl d'autre part proposent des pistes pour obtenir un matériau massif présentant du magnétisme artificiel (voir figure I.8).

Dans le but d'obtenir un matériau isotrope, C. Simovski *et coll.* imaginent une collection de nanoparticules métalliques rattachée à une particule diélectrique servant de noyau [59]. Cette nanoparticule « framboise » a l'avantage de répondre toujours de la même façon quelle que soit l'orientation du champ électrique.

Les structures proposées par K. Rockstuhl reposent sur les résonances de Mie [60]. Elles consistent en amas sphériques de nanoparticules métalliques organisés selon une maille cubique. L'intérêt d'un tel design est de générer une réponse magnétique forte. Cette réponse serait d'autant plus forte que l'organisation cubique est respectée. Nous allons maintenant aborder présenter les structures dont nous disposons au niveau local, sur le campus bordelais.

### I.3.4 Systèmes fabriqués et étudiés à Bordeaux

La recherche bordelaise possède tout un ensemble de laboratoires à forte dominante chimie. Les équipes de recherche ayant décidé de se consacrer au domaine des métamatériaux s'investissent donc naturellement dans la synthèse de métamatériaux par voie ascendante, où elles bénéficient de leur savoir-faire. Le CRPP est un laboratoire pluridisciplinaire qui mène des activités de recherche en chimie et en physique. Cette pluridisciplinarité se retrouve au sein de notre équipe, et nous nous

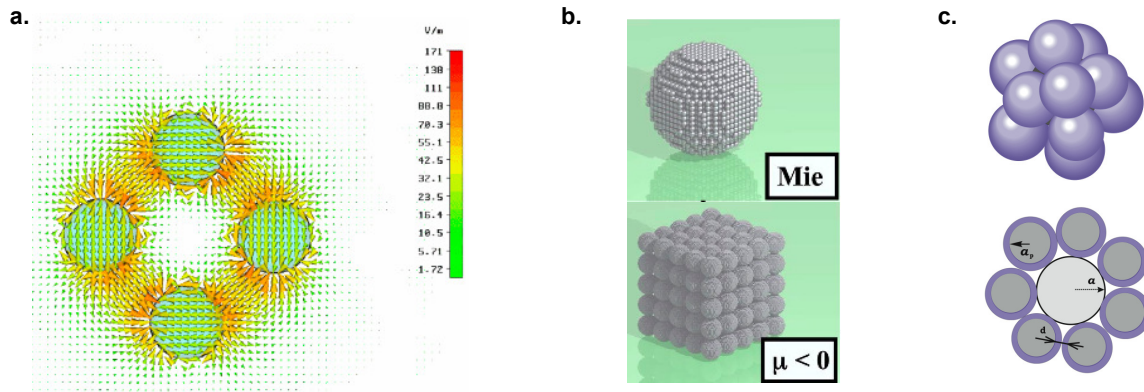


FIGURE I.8 – Métamatériaux utilisant des nanoparticules sphériques : [a] l’anneau proposé par Alù [44], [b] le méta-métamatériau imaginé par Rockstuhl [60], [c] la framboise de Simovski [59].

efforçons ainsi d’aller de la fabrication des matériaux nanostructurés jusqu’à la caractérisation optique de ces derniers, afin de vérifier s’ils présentent bien les propriétés électromagnétiques attendues.

La maîtrise des procédés de physico-chimie nous permet de synthétiser (voir figure I.9), au niveau des résonateurs :

- des nanoparticules métalliques, d’or ou d’argent, d’un diamètre pouvant aller typiquement de 10 nm à 100 nm.
- des nanoparticules cœur-écorce, constitué d’un noyau métallique enrobé d’une couche de diélectrique.
- des nanobâtonnets métalliques de divers rapports d’aspect.
- des framboises telles que décrites par Simovski [59], en collaboration avec l’ICMCB.

Elle nous permet aussi de fabriquer des matériaux assemblés structurés à l’aide de polymères ou très massifs [56] (avec le LOF).

Dans cet environnement, je me consacre aux études optiques de ces milieux complexes. Lors de ces travaux de thèse, je me suis concentré sur l’étude de trois systèmes de complexité croissante, présentés respectivement dans les chapitres 4, 5 et 6 (voir figure I.10).

- Le premier système est constitué d’une monocouche de nanoparticules d’or dans l’air dispersées aléatoirement sur une fine couche de polymères. Cette fine couche de polymères sert d’espaceur entre les nanoparticules et un substrat de silicium. Grâce aux techniques dites *layer-by-layer*, l’épaisseur de cet espaceur est très bien contrôlée, et ce système nous permet ainsi d’étudier l’effet de la proximité du substrat sur la réponse électromagnétique des nanoparticules.
- Le second système se présente comme un film polymère nanocomposite qui contient des nanoparticules d’or réparties aléatoirement, déposé sur un substrat de silicium. Selon leur épaisseur, ces films peuvent être considérés bidimensionnels ou tridimensionnels. Cette fois-ci, nous cherchons à extraire les propriétés optiques effectives de ces films et à les comprendre au travers de modélisations théoriques. Nous montrerons que ce type de film peut présenter un comportement optique hybride métallique/diélectrique en fonction de la longueur d’onde de travail.
- Le dernier système est un empilement alterné de couches de polymère pur et de couches nanocomposites polymère/nanoparticules d’or. Notre objectif est de trouver le comportement optique effectif d’un tel matériau anisotrope. Ce type de structure peut mener à l’obtention d’un méta-matériau dit hyperbolique.

## I.4 Mesure des propriétés optiques des milieux nanostructurés

Le développement de matériaux fonctionnels nanostructurés est une conséquence des progrès de méthodes de synthèse toujours plus poussées, mais aussi de l’apparition de méthodes d’analyses novatrices et adaptées à ces structures. Avant de nous intéresser à ces outils de caractérisation, nous allons cependant exposer les questions fondamentales qui concernent la définition même des grandeurs optiques que nous cherchons à déterminer.

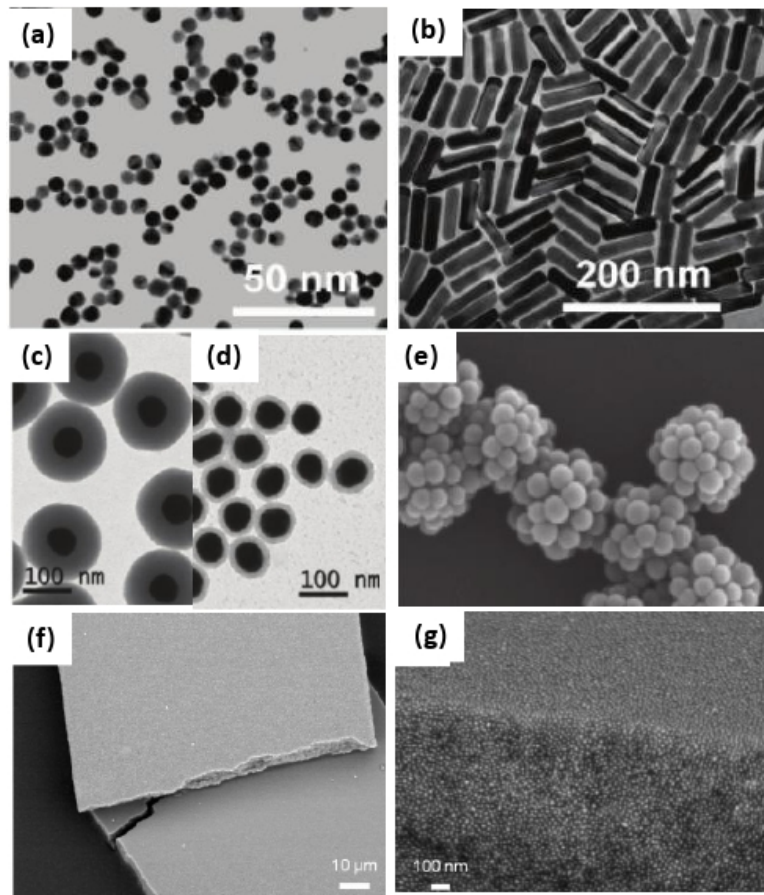


FIGURE I.9 – Exemples de systèmes réalisés sur le campus bordelais. Résonateurs : [a] nanoparticules d'or de 15 nm de diamètre, [b] nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 4,6, cœur d'argent de 50 nm de diamètre entourés d'une écorce de silice de [c] 12 nm d'épaisseur, [d] 44 nm d'épaisseur, [e] nanoparticules framboises d'environ 500 nm de diamètre (tiré de [55]). Matériau assemblé : [f] et [g] matériau composite massif constitué de nanoparticules d'or (tiré de [56])

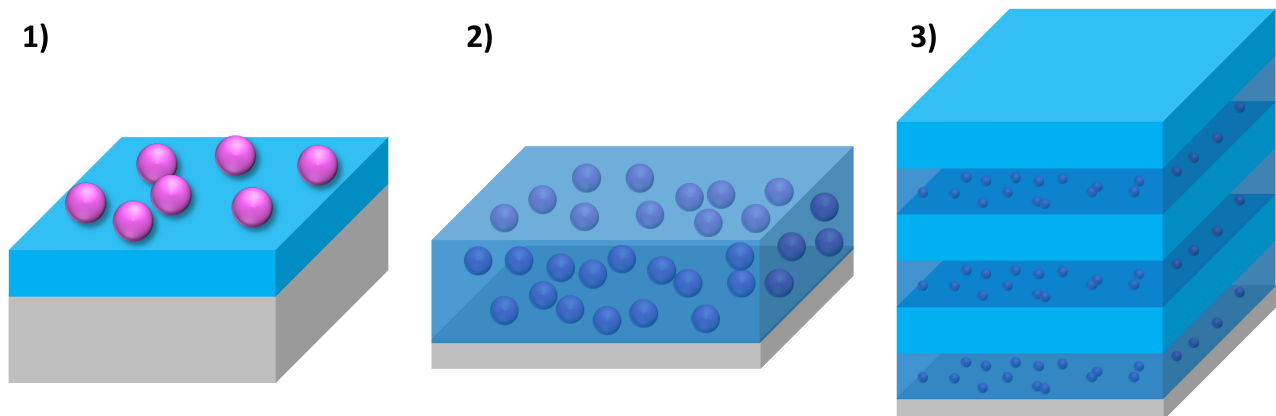


FIGURE I.10 – Illustration des trois types de système étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse.

### I.4.1 Problématiques fondamentales

Tous les milieux matériels sont constitués d'atomes ou de molécules. Ces milieux sont donc en toute rigueur inhomogènes, mais la taille caractéristique de ces inhomogénéités est de l'ordre de l'angström, très inférieur aux longueurs d'onde optiques : la lumière ne les perçoit pas. Elle voit à la place un milieu homogène possédant un indice optique bien défini. En revanche, dans un matériau composite constitué de deux milieux, une nouvelle échelle de structuration existe (par exemple, lié au diamètre des inclusions d'un milieu dans l'autre). Selon les cas, les tailles caractéristiques liées à cette structure intermédiaire peuvent être sub-longueur d'onde ou non, ce qui soulève la question de savoir si le milieu peut être homogénéisé. De nouveaux phénomènes liés à la propagation des ondes peuvent apparaître, comme des interférences, de la diffusion, ou encore de la dispersion spatiale [61]. Lorsque la réponse électromagnétique en un point d'un matériau est affectée par la réponse en un point voisin, on parle de dispersion spatiale, ou d'effets non locaux. Ils sont l'équivalent spatial de la dispersion en fréquence d'un matériau. Si les conditions sont favorables (interférences et diffusion négligeables), le milieu peut *a priori* être décrit à l'aide d'une loi de milieu homogène effectif. Les conséquences de la dispersion spatiale à ce sujet sont sources de débats dans la communauté scientifique, car elle s'appuie sur des inhomogénéités de champ au niveau de la structure du matériau (qui suggèrent donc que le matériau ne peut être homogénéisé), qui peuvent cependant parfois se traduire par des paramètres optiques effectifs [62, 63, 64, 65].

Dans ces travaux de thèse, nous nous efforçons de nous placer dans des conditions où ces effets sont négligeables, et où nous pouvons ainsi espérer tirer des propriétés optiques effectives de nos structures. Néanmoins, d'autres considérations peuvent entrer en ligne de compte, comme la dimensionnalité des matériaux.

### Régimes bidimensionnel et tridimensionnel

On définira deux régimes selon les dimensions que possède un matériau donné. Si le matériau n'est constitué que d'une ou quelques couches de ses constituants élémentaires, on dira qu'il est bidimensionnel. Un matériau classique sera 2D s'il n'est constitué que de quelques couches atomiques ou moléculaires, une monocouche de résonateurs dans le cas d'un métamatériau. En revanche, si l'épaisseur du matériau devient grande par rapport à la taille caractéristique de ses constituants, il sera 3D.

Les travaux de Bedeaux et Vlieger sur les matériaux bidimensionnels montrent que l'on doit tenir compte de ces régimes dans la description de leurs propriétés optiques. Ils se sont intéressés à l'étude de films discontinus sur un substrat, et montrent que ces couches ne peuvent pas être modélisées comme des milieux effectifs composés du matériau et du milieu environnant (air). En effet, d'une part, les modèles de milieu effectif font intervenir une notion de champ moyen qui est intrinsèquement tridimensionnelle. D'autre part, les objets constitutifs de ces films interagissent avec le substrat. Cette interaction électromagnétique résulte de l'apparition de charges à la surface du substrat du fait de la présence d'objets polarisés. Ces charges de surface rétroagissent alors sur ces objets. La description de cet effet dit de charges image a été faite dans l'approximation dipolaire par Yamaguchi *et coll.* [66]. À cause de ces effets, il n'est pas possible d'assigner des paramètres optiques effectifs  $\varepsilon_{\text{eff}}$  et  $\mu_{\text{eff}}$  qui soient indépendants de l'épaisseur. L'analyse des propriétés optiques de systèmes 2D, proposée par Bedeaux et Vlieger a été validée expérimentalement sur des monocouches de résonateurs isotropes [67, 68, 69].

*A contrario*, un système peut être considéré comme tridimensionnel à partir du moment où le champ moyen est valide et où les effets de substrat deviennent négligeables, rétablissant le caractère intrinsèque des paramètres effectifs  $\varepsilon_{\text{eff}}$  et  $\mu_{\text{eff}}$ . À ce jour, les seuls métamatériaux fonctionnant dans le visible ou proche infra-rouge consistent en des superpositions de quelques couches de nanorésonateurs produits par lithographie [70, 28, 71] (figure I.3 [d]). Il n'est ainsi pas toujours clair de savoir dans quel régime le matériau en question se situe, puisqu'il n'est plus vraiment 2D, mais n'a probablement pas encore acquis un caractère massif. Une question intéressante est alors de savoir à partir de combien de couches de résonateurs le matériau devient-il 3D ? Les trois systèmes que nous étudions (voir section I.3.4) s'inscrivent dans cette démarche. Il nous faut alors employer une technique expérimentale appropriée pour pouvoir extraire les propriétés optiques de ces nanosystèmes.

### I.4.2 Techniques de caractérisation optiques

Trois techniques majeures existent afin de remonter aux propriétés optiques des structures analysées.

La spectrophotométrie, en réflexion ou en transmission, permet d'obtenir les valeurs de réflectance  $R(\lambda)$  ou de transmittance  $T(\lambda)$  d'un échantillon donné en incidence normale. Il est ainsi possible de déduire d'un modèle simple l'indice optique d'un matériau. Cette technique est cependant incomplète car elle ne fournit pas d'information sur la phase du coefficient de réflexion, uniquement sur son amplitude. Elle ne peut ainsi pas être utilisée dans le cas de métamatériaux présentant du magnétisme artificiel, car les réponses électrique et magnétique ne peuvent être distinguées à l'aide de la réflectance et de la transmittance seules.

Les techniques d'interférométrie sont utiles pour caractériser la phase des ondes réfléchies sur le milieu à caractériser [72]. Il est ainsi possible de mesurer des vitesses de phase et de groupe [73]. La combinaison de l'interférométrie et de mesures par spectrophotométrie permet de caractériser complètement les paramètres optiques du matériau [74] et de démontrer, par exemple, qu'ils possèdent un indice négatif [75, 26]. Ces dispositifs sont néanmoins complexes à mettre en œuvre.

Une autre technique, très simple d'utilisation, est l'ellipsométrie spectroscopique. Il s'agit d'une technique de caractérisation optique reconnue [76, 77] permettant d'extraire l'indice optique de milieux non magnétique ou de déterminer l'épaisseur de films homogènes de propriétés optiques connues avec grande précision. Elle consiste en la caractérisation de l'état de polarisation de la lumière réfléchie (ou transmise) par le milieu. Cette caractérisation mettant en jeu des différences de phase, l'ellipsométrie a une précision comparable à un interféromètre. Cette technique est donc très puissante. Néanmoins, nous allons plus loin en l'utilisant sur des matériaux nanostructurés. L'un des problèmes inhérents à l'ellipsométrie est qu'elle suppose que, pour de tels milieux, ceux-ci sont homogénéisés [78, 79, 80]. La question du sens des paramètres optiques extraits se pose alors, avec toutes les problématiques évoquées [81, 82].

De ces trois techniques, nous avons choisi l'ellipsométrie spectroscopique comme la technique expérimentale centrale de ces travaux de thèse, nous permettant d'analyser les propriétés optiques des structures qui ont été produites au laboratoire.

## I.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le contexte de ces travaux de thèse consacrés aux métamatériaux électromagnétiques, ces milieux composites aux propriétés optiques inhabituelles. Nous en avons dégagé les notions fondamentales ainsi que les principaux enjeux. Nous nous sommes penchés sur la manière dont ils sont fabriqués en détaillant deux approches, les techniques descendantes et les techniques montantes, pour lesquelles nous avons décrit un état-de-l'art des structures les plus abouties. Nous nous sommes focalisés sur les méthodes ascendantes qui sont au cœur des procédés de fabrication de notre laboratoire, le CRPP, en précisant la variété des nanorésonateurs disponibles ainsi que les méthodes pour assurer leur assemblage. Après avoir présenté les structures sur lesquelles se concentrent ces travaux, nous décrivons les problématiques fondamentales liées au sens des propriétés optiques dans le cadre des métamatériaux, et sous quelles hypothèses les propriétés optiques telles que comprises pour les matériaux classiques restent valides. Nous présentons enfin les diverses méthodes utilisées dans la littérature pour extraire ces propriétés, et notre choix d'employer l'ellipsométrie spectroscopique pour cela.

# Chapitre II

## Notions théoriques

### Sommaire

---

<b>II.1 Propriétés électromagnétiques des matériaux</b>	<b>24</b>
II.1.1 Propagation de la lumière dans le vide	24
II.1.2 Propagation de la lumière dans un milieu	27
II.1.3 Théorème de Poynting et flux d'énergie	29
II.1.4 Propagation de la lumière dans un milieu anisotrope uniaxe	29
II.1.5 Origine microscopique de l'indice de réfraction	30
II.1.6 Fonction de dispersion des matériaux	31
II.1.7 Milieux elliptiques et milieux hyperboliques	35
<b>II.2 Optique des milieux stratifiés</b>	<b>37</b>
II.2.1 Réfraction et réflexion de la lumière : coefficients de Fresnel	37
II.2.2 Phénomène d'interférences et système à trois milieux	39
II.2.3 Réponse d'une structure multicouche plane : algorithme récursif de Parratt	42
<b>II.3 Propriétés optiques de nanoparticules métalliques individuelles</b>	<b>43</b>
II.3.1 Polarisabilité d'une particule dans un milieu infini	43
II.3.2 Résonance plasmonique d'une nanoparticule	44
II.3.3 Effets de taille finie sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or	45
II.3.4 Notion de section efficace	46
<b>II.4 Homogénéisation, milieux effectifs et lois de mélange</b>	<b>48</b>
II.4.1 Homogénéisation d'un matériau massif : relation de Clausius-Mossotti	49
II.4.2 Inclusions sphériques diluées dans une matrice hôte : loi de Maxwell-Garnett	50
II.4.3 Loi de mélange pour les milieux concentrés	52
II.4.4 Homogénéisation d'une structure lamellaire plane infinie	52
<b>II.5 Effets de substrat</b>	<b>54</b>
II.5.1 Méthode des charges images	54
II.5.2 Expression de la polarisabilité de nanoparticules proches d'une interface	55
<b>II.6 Conclusion</b>	<b>56</b>

---

Ce chapitre rappelle les notions théoriques générales d'électromagnétisme qui seront nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. Nous commencerons par décrire les grandeurs électromagnétiques qui caractérisent un matériau donné puis nous nous focaliserons sur l'optique des milieux stratifiés, indispensable à la technique d'ellipsométrie qui constitue le cœur de ce travail de thèse. Nous consacrons une partie aux propriétés optiques des nanoparticules métalliques, brique de base des matériaux synthétisés au CRPP. Nous discuterons des concepts de milieux effectifs et d'homogénéisation d'un milieu donné qui sont de première importance dans le domaine des métamatériaux. Enfin, nous nous attarderons sur la théorie plus spécifique des charges images liée aux effets de substrat qui interviennent dans les propriétés des matériaux nanostructurés très fins, comme nous en aborderons dans les chapitres IV et V.



## II.1 Propriétés électromagnétiques des matériaux

### II.1.1 Propagation de la lumière dans le vide

#### II.1.1.1 Les équations de Maxwell dans le vide et l'équation d'onde

Dans le vide, en l'absence de toute source de champ (charges et courants électriques, moments magnétiques de spin), les équations de Maxwell régissant le champ électrique  $\mathbf{E}$  et le champ magnétique  $\mathbf{B}$ , s'écrivent [83] :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{II.1a})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.1b})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{II.1c})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{II.1d})$$

où les constantes  $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  et  $\mu_0 = 1,257.10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$  sont la permittivité et la perméabilité du vide.

En appliquant le rotationnel à (II.1c) et en utilisant (II.1d), on obtient

$$\nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (\text{II.2})$$

qui, grâce à (II.1a), amène à l'équation d'onde (équation d'Alembert) pour le champ électrique :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{II.3})$$

La même relation peut être obtenue pour  $\mathbf{B}$  à partir du rotationnel de (II.1d) :

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{II.4})$$

En termes de dimensions, le facteur  $\varepsilon_0 \mu_0$  est homogène à l'inverse du carré d'une vitesse. D'après (II.3) et (II.4), cette vitesse correspond à la vitesse de propagation des champs électrique et magnétique dans le vide : c'est la célérité  $c$  de la lumière,

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}. \quad (\text{II.5})$$

#### II.1.1.2 Les ondes planes monochromatiques

De manière générale, les solutions des équations d'onde (II.3) et (II.4) peuvent être extrêmement complexes. Cependant, les équations de Maxwell étant linéaires, le théorème de superposition de Fourier permet de décomposer toute solution de (II.3) et (II.4) en une somme d'ondes planes. On peut donc considérer la solution particulière en onde plane suivante pour étudier les solutions de l'équation d'onde (II.3) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{II.6})$$

Cette équation décrit une onde de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $|\mathbf{E}_0|$  se propageant suivant la direction du vecteur d'onde dans le vide  $\mathbf{K}$ . La nature de  $\mathbf{E}_0$  décrit l'état de polarisation de l'onde, sur lequel nous reviendrons. Le vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  décrit la direction et le sens de propagation de l'onde.

Soulignons que nous avons choisi la convention temporelle habituellement utilisée par les opticiens pour la représentation harmonique du champ en  $e^{-i\omega t}$ . On peut proposer exactement la même solution pour  $\mathbf{B}$ ,

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (\text{II.7})$$

Ces champs sont des vecteurs du plan complexe dont seule la partie réelle a une signification physique et peut être mesurée expérimentalement :

$$\operatorname{Re}(\mathbf{E}) = \operatorname{Re}(\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}), \quad \operatorname{Re}(\mathbf{B}) = \operatorname{Re}(\mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}). \quad (\text{II.8})$$

En se servant de la base des ondes planes, les opérateurs élémentaires équivalent à

$$\nabla \equiv i\mathbf{K} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial t} \equiv -i\omega. \quad (\text{II.9})$$

Les équations de Maxwell se réécrivent alors dans cette base :

$$i\mathbf{K} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{II.10a})$$

$$i\mathbf{K} \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.10b})$$

$$i\mathbf{K} \wedge \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B} \quad (\text{II.10c})$$

$$i\mathbf{K} \wedge \mathbf{B} = -i\mu_0 \varepsilon_0 \omega \mathbf{E} \quad (\text{II.10d})$$

D'après (II.10a) et (II.10b),  $\mathbf{K} \perp \mathbf{E}$  et  $\mathbf{K} \perp \mathbf{B}$ , les champs sont à tout instant orthogonaux à la direction de propagation de l'onde donnée par  $\mathbf{K}$  : l'onde est dite transverse électrique et magnétique (TEM). De plus, d'après (II.10c) ou (II.10d), le trièdre  $\mathbf{K}, \mathbf{E}, \mathbf{B}$  est direct et  $\mathbf{B} \perp \mathbf{E}$ .

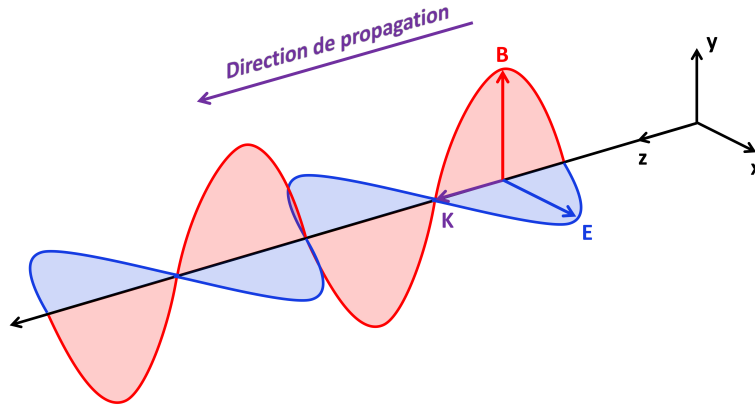


FIGURE II.1 – Illustration d'une onde électromagnétique plane monochromatique.

### II.1.1.3 États de polarisation de la lumière

Nous venons de décrire la structure des ondes électromagnétiques au travers des équations de Maxwell qui les régissent, dans le vide. Pour une direction de propagation donnée, ces dernières n'imposent pas d'orientation privilégiée aux champs dans le plan transverse, pourvu qu'ils forment à tout instant le trièdre déjà décrit. Parmi ces possibilités, et si l'on prend pour référence le champ électrique, on peut définir un état dit de polarisation, qui caractérise l'évolution du champ électrique au cours de la propagation de l'onde. Par convention, le champ doit se propager vers l'observateur : à partir d'un plan de référence, le vecteur champ électrique peut décrire dans ce plan un segment, un cercle ou une ellipse, correspondant respectivement à un état de polarisation rectiligne, circulaire ou elliptique (les polarisations rectiligne et circulaire ne sont que des cas particuliers de la polarisation elliptique). Il peut également adopter une direction aléatoire au cours de la propagation, auquel cas on parle d'état non polarisé.

Toujours grâce à la linéarité des équations de Maxwell, toute onde plane peut être décomposée comme la superposition de deux ondes planes d'état de polarisation de base. En choisissant ces états comme étant les états de polarisation rectiligne selon deux directions orthogonales  $Ox$  et  $Oy$  du plan transverse (de vecteurs unitaires  $\mathbf{u}_x$  et  $\mathbf{u}_y$ ), nous pouvons écrire que

$$\mathbf{E} = E_x \mathbf{u}_x + E_y \mathbf{u}_y \quad (\text{II.11})$$



avec

$$E_x = A_x e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi_x)} \quad \text{et} \quad E_y = A_y e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi_y)}, \quad (\text{II.12})$$

$A_{x,y}$  donnant les amplitudes (constantes) de ces ondes et  $\varphi_{x,y}$  leur phase à l'origine. L'onde globale peut se réexprimer sous la forme

$$\mathbf{E} = \mathbf{A} e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad \text{avec} \quad \mathbf{A} = A_x e^{i\varphi_x} \mathbf{u}_x + A_y e^{i\varphi_y} \mathbf{u}_y. \quad (\text{II.13})$$

Les valeurs que peuvent prendre les amplitudes  $A_{x,y}$  et phases  $\varphi_{x,y}$  déterminent son état de polarisation. Pour des valeurs quelconques, la polarisation est elliptique. Elle sera :

- rectiligne si  $|\varphi_x - \varphi_y| = 0$  ou  $|\varphi_x - \varphi_y| = \pi$ .
- circulaire si  $|\varphi_x - \varphi_y| = \frac{\pi}{2}$  et  $A_x = A_y$ .

Enfin, le sens de rotation du champ (non défini dans le cas rectiligne) est donné par le signe de  $\varphi_x - \varphi_y$ . La polarisation est :

- droite pour  $\varphi_x - \varphi_y > 0$ .
- gauche pour  $\varphi_x - \varphi_y < 0$ .

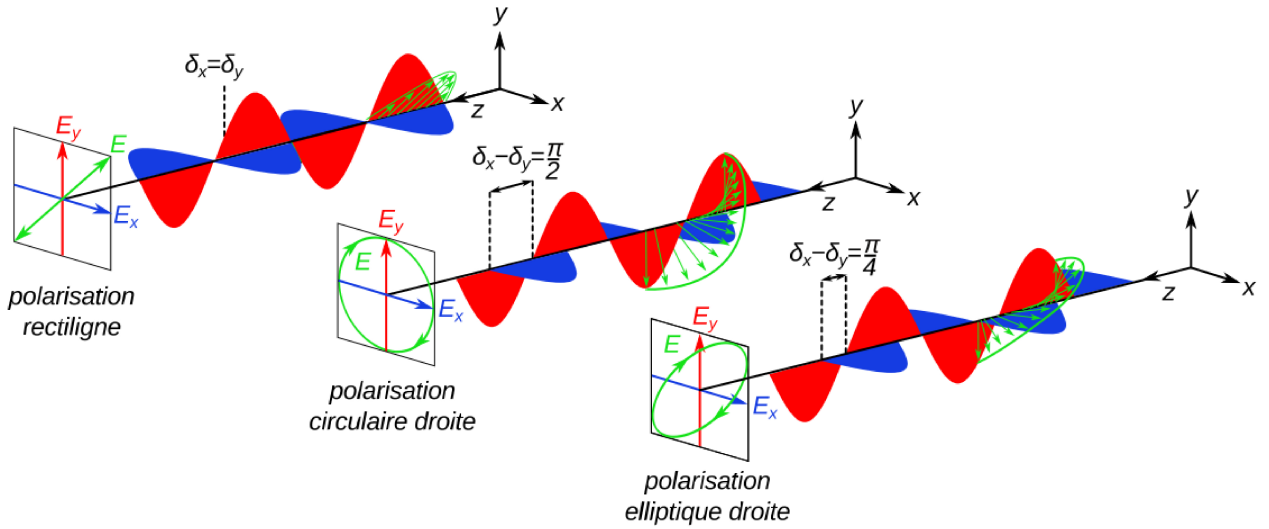


FIGURE II.2 – États de polarisation d'une onde plane.

#### II.1.1.4 Relation de dispersion dans le vide

En se servant de la base des ondes planes  $\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ , nous avons introduit deux paramètres, le vecteur d'onde dans le vide  $\mathbf{K}$  et la pulsation  $\omega$ . Ces deux paramètres sont liés par la relation dite de dispersion, que l'on obtient en résolvant l'équation d'onde (II.3) pour les ondes planes.

De la même manière que (II.9), les opérateurs Laplacien vectoriel  $\Delta = \nabla^2$  et  $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$  équivalent à

$$\Delta = \nabla^2 \equiv -K^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} \equiv -\omega^2. \quad (\text{II.14})$$

L'équation d'onde (II.3) devient alors

$$-K^2 \mathbf{E} + \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \mathbf{E} = 0, \quad (\text{II.15})$$

aboutissant à la relation de dispersion,

$$K^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0. \quad (\text{II.16})$$

En réintroduisant la célérité de la lumière dans (II.16), on trouve l'expression du module du vecteur d'onde dans le vide :

$$|\mathbf{K}| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{II.17})$$

où  $\lambda = cT = c/\nu$  est la longueur d'onde dans le vide,  $T$  la période et  $\nu$  la fréquence.

### II.1.2 Propagation de la lumière dans un milieu

Après ces rappels sur la propagation des ondes électromagnétiques dans le vide, nous décrivons maintenant les équations de Maxwell pour des ondes électromagnétiques se propageant dans un milieu supposé homogène et linéaire.

#### II.1.2.1 Les équations de Maxwell dans les milieux et l'équation d'onde

Dans un milieu matériel, les équations de Maxwell sont les suivantes [84] :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{II.18a})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.18b})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{II.18c})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{II.18d})$$

où  $\mathbf{D}$  est le vecteur déplacement électrique,  $\mathbf{H}$  le vecteur excitation magnétique,  $\rho$  la densité volumique de charges libres et  $\mathbf{J}$  le vecteur densité de courant, issu de ces charges libres.

Les relations constitutives reliant les vecteurs  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{B}$  à  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  sont, pour un matériau linéaire [85],

$$\begin{pmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\bar{\epsilon}} & \bar{\bar{\zeta}} \\ \bar{\bar{\xi}} & \bar{\bar{\mu}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{pmatrix} \quad (\text{II.19})$$

où  $\bar{\bar{\epsilon}}$  est le tenseur de permittivité,  $\bar{\bar{\mu}}$  le tenseur de perméabilité et  $\bar{\bar{\zeta}}$  et  $\bar{\bar{\xi}}$  sont les tenseurs traduisant le couplage magnéto-électrique. Dans le cas bi-anisotrope le plus général, le nombre de paramètres constitutifs du matériau est de 36 ( $4 \times 9$  coefficients pour chaque tenseur).

Dans le cas général, ces paramètres sont complexes pour un matériau ayant des pertes, qui seront représentées par les parties imaginaires, comme nous le montrons dans la section II.1.3 . Par conséquent, pour chaque composante du tenseur  $\varepsilon_{ij}$ , nous adopterons la notation complexe suivante,

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon'_{ij} + i\varepsilon''_{ij}, \quad (\text{II.20})$$

où  $\varepsilon'_{ij}$  désigne la partie réelle de  $\varepsilon_{ij}$  et  $\varepsilon''_{ij}$  sa partie imaginaire.

#### II.1.2.2 Propagation dans un milieu isotrope

En l'absence de couplage magnéto-électrique et pour un matériau isotrope, les tenseurs  $\bar{\bar{\zeta}} = \bar{\bar{\xi}} = \bar{\mathbf{0}}$ ,  $\bar{\bar{\epsilon}} = \varepsilon \cdot \bar{\bar{\mathbf{I}}}$  et  $\bar{\bar{\mu}} = \mu \cdot \bar{\bar{\mathbf{I}}}$ ,  $\bar{\bar{\mathbf{I}}}$  représentant le tenseur unité de rang 2. Dans ce cas, le nombre de paramètres se réduit à 2 et les relations constitutives deviennent scalaires :

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (\text{II.21a})$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (\text{II.21b})$$

où  $\varepsilon_r$  est la permittivité complexe relative du milieu et  $\mu_r$  sa perméabilité complexe relative. Dans le cas du vide,  $\varepsilon_r = \mu_r = 1$ , et par substitution dans les équations (II.18a) à (II.18d), on retrouve les équations de Maxwell (II.1a) à (II.1d) du paragraphe précédent. Dans la suite de cette partie, nous considérerons un milieu neutre ( $\rho = 0$ ) et non conducteur à fréquence nulle (conductivité  $\gamma = 0$  et courant  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ ). Les équations de Maxwell deviennent alors :

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{II.22a})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.22b})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{II.22c})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \mu \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (\text{II.22d})$$

c'est-à-dire qu'elles ont la même forme que dans le vide, en remplaçant  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  par les paramètres  $\varepsilon$  et  $\mu$  correspondant au milieu considéré. En manipulant ces équations comme dans la partie II.1.1.1, on obtient l'équation d'onde dans le milieu matériel<sup>1</sup> :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{II.23})$$

### II.1.2.3 Relation de dispersion dans les milieux

Nous résolvons maintenant l'équation (II.23) en utilisant, comme précédemment, une solution particulière sous la forme d'une onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{K}$ ,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (\text{II.24})$$

En appliquant cette solution particulière aux équations de Maxwell dans un milieu, celles-ci deviennent :

$$i\mathbf{K} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{II.25a})$$

$$i\mathbf{K} \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{II.25b})$$

$$i\mathbf{K} \wedge \mathbf{E} = i\omega \mathbf{B} \quad (\text{II.25c})$$

$$i\mathbf{K} \wedge \mathbf{B} = -i\mu\varepsilon\omega \mathbf{E} \quad (\text{II.25d})$$

Elles se résolvent alors de la même manière que précédemment et on obtient l'équation de dispersion suivante dans ce milieu :

$$K^2 = \omega^2 \varepsilon \mu \quad (\text{II.26})$$

Il est à noter que pour un matériau réel présentant des pertes,  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont complexes, donc  $K$  est aussi une grandeur complexe. Sa partie réelle décrit la propagation de l'onde, et sa partie imaginaire, l'atténuation de cette dernière dans le milieu.

### II.1.2.4 Vitesse de phase et indice optique d'un milieu

#### Cas d'un milieu sans pertes, $\varepsilon = \varepsilon'$ et $\mu = \mu'$

Comme dans le cas du vide, on peut identifier la vitesse  $v$  de propagation de l'onde dans le milieu à partir de l'équation d'onde (II.23) (pour un milieu conducteur),

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon' \mu'}}, \quad (\text{II.27})$$

que l'on appelle vitesse de phase.

En se servant des permittivités relatives,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \sqrt{\varepsilon'_r \mu'_r}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon'_r \mu'_r}}, \quad (\text{II.28})$$

on définit une nouvelle quantité, l'indice de réfraction  $n$ , par

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon'_r \mu'_r}. \quad (\text{II.29})$$

---

1. À noter que ce résultat se généralise pour un milieu conducteur de conductivité  $\gamma$  pour lequel  $\mathbf{J}$  et  $\mathbf{E}$  obéissent à la relation  $\mathbf{J} = \gamma \mathbf{E}$ . La permittivité exprimée jusqu'à présent concerne les électrons liés,  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\text{liés}}$ , et la permittivité tenant compte de la contribution des électrons liés et libres s'écrit alors

$$\varepsilon = \frac{i\gamma}{\omega} + \varepsilon_{\text{liés}}.$$

### Cas général

Dans le cas général où  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont complexes, on définit l'indice optique  $\tilde{n} = n + ik$ , où  $n$  et  $k$  sont respectivement l'indice de réfraction et d'absorption par

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}. \quad (\text{II.30})$$

Les relations précédentes (II.27) à (II.29) restent valables. L'indice d'extinction décrit l'atténuation de l'onde dans le milieu.

Si le milieu est non magnétique,  $\mu_r = 1$ , la relation entre l'indice optique et la permittivité est simplement

$$\varepsilon_r = \tilde{n}^2. \quad (\text{II.31})$$

### II.1.3 Théorème de Poynting et flux d'énergie

#### II.1.3.1 Théorème général

Nous rappelons ici le théorème de Poynting, décrivant la conservation de l'énergie, à partir des équations de Maxwell. On définit le vecteur de Poynting  $\mathbf{\Pi}$ ,

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{E} \wedge \mathbf{H}. \quad (\text{II.32})$$

Par définition, les vecteurs  $\mathbf{\Pi}$ ,  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  forment ainsi un trièdre direct.

Le théorème de Poynting appliqué à un volume  $V$ , d'élément de surface  $d\Sigma$  et de vecteur  $\mathbf{n}$  sortant et normal à la surface s'écrit

$$-\iint_S \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{n} \, d\Sigma = \iiint_V \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \, dV + \frac{1}{2} \iiint_V \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon E^2 + \mu H^2) \, dV. \quad (\text{II.33})$$

Cette relation traduit la conservation de l'énergie, en indiquant que le flux entrant d'énergie électromagnétique (lié au vecteur de Poynting) est égal à la puissance dissipée par effet Joule (liée à  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ ) plus la variation d'énergie électromagnétique dans le volume  $V$ . On constate également que le flux du vecteur de Poynting à travers une surface donne donc la puissance rayonnée à travers celle-ci, c'est-à-dire le flux d'énergie par unité de temps. Le vecteur de Poynting donne ainsi la direction du flux d'énergie porté par une onde électromagnétique.

#### II.1.3.2 Théorème pour des champs harmoniques en notation complexe

Pour des champs harmoniques en notation complexe, le théorème de Poynting s'écrit

$$-\iint_S \text{Re}(\mathbf{\Pi}) \cdot \mathbf{n} \, d\Sigma = \frac{1}{2} \iiint_V \left[ \sigma' |E|^2 + \omega (\varepsilon'' |E|^2 + \mu'' |H|^2) \right] dV. \quad (\text{II.34})$$

Cette relation montre que le flux moyen (sur une période) entrant dans le volume  $V$  y est dissipé, sous l'effet de la conductivité, de la permittivité, et de la perméabilité du milieu. Aux fréquences optiques ( $\sigma \approx 0$ ), on voit ainsi que les pertes sont directement données par les parties imaginaires de  $\varepsilon$  et de  $\mu$ .

### II.1.4 Propagation de la lumière dans un milieu anisotrope uniaxe

Que se passe-t-il lorsque le milieu devient anisotrope, c'est-à-dire lorsque la permittivité n'est plus un scalaire mais un tenseur ? La physique de la propagation de la lumière dans un tel milieu étant riche, nous nous contenterons d'en rappeler très brièvement les points importants pour le milieu anisotrope le plus simple : le milieu uniaxe. Une description complète peut être trouvée dans la référence [86].

La description physique de tels milieux nous sera utile, car nous verrons un peu plus loin (section II.4.4) que les propriétés effectives de structures lamellaires y correspondent. Cette notion sera ainsi centrale pour le chapitre 6.

Un milieu uniaxe (non magnétique,  $\overline{\overline{\mu_r}} = \overline{\overline{\mathbf{I}}}$ ) est un milieu pour lequel le tenseur de permittivité (relative), dans le système d'axes propres du milieu, possède deux valeurs propres distinctes  $\varepsilon_o$  et  $\varepsilon_e$ ,

$$\overline{\overline{\varepsilon_r}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix}. \quad (\text{II.35})$$

Il est alors possible de montrer que les équations de Maxwell admettent deux ondes planes solutions [84] : à partir d'une seule onde incidente, deux ondes peuvent se propager dans le matériau. L'une est qualifiée d'onde ordinaire, car elle obéit à la loi de Snell-Descartes pour l'indice  $n_o = \sqrt{\varepsilon_o}$ . L'autre onde est dite extraordinaire, car elle ne suit pas cette loi. De plus, la structure de l'onde extraordinaire est différente, le vecteur d'onde  $\mathbf{K}_e$  et le vecteur de Poynting  $\mathbf{\Pi}_e$  ne sont généralement plus colinéaires : l'énergie de l'onde ne se propage pas dans la même direction que sa phase.

Un milieu anisotrope se décrit par un ellipsoïde des indices. C'est une construction géométrique qui donne, à partir de la direction de propagation de l'onde incidente, les indices optiques perçus par chaque onde, ordinaire et extraordinaire. Dans le cas d'un milieu uniaxe, l'ellipsoïde est un ellipsoïde de révolution. Cet axe de révolution est appelé axe optique du milieu : toute onde qui se propage le long de l'axe optique ne subit qu'une seule réfraction au lieu de la double réfraction (ou biréfringence) déjà décrite, car il s'agit du cas particulier où l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire perçoivent le même indice. Pour une incidence quelconque, l'indice perçu  $n$  par l'onde extraordinaire dépend de l'angle  $\theta$  entre l'axe optique et la direction de propagation de l'onde, selon la relation

$$\frac{1}{n^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (\text{II.36})$$

où  $n_e = \sqrt{\varepsilon_e}$ .

Les milieux biréfringents sont en particulier utilisés pour manipuler la polarisation de la lumière. Si l'axe optique est parallèle au dioptré d'une lame biréfringente, l'arrivée d'une onde en incidence normale ne provoque pas de séparation du faisceau en deux, mais une composante de polarisation percevra l'indice ordinaire  $n_o$  tandis que l'autre percevra l'indice  $n(\theta = \pi/2) = n_e$ . Les deux ondes seront déphasées de  $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}e(n_e - n_o)$ , avec  $e$  l'épaisseur de matériau traversé. Cela permet, en jouant sur les différents paramètres de la situation, d'obtenir en sortie l'état de polarisation que l'on souhaite. Par exemple, une lame quart d'onde, étudiée pour créer un déphasage de  $\pi/4$  à la longueur d'onde de travail, convertira un état de polarisation linéaire à  $45^\circ$  de l'axe optique en état de polarisation circulaire.

### II.1.5 Origine microscopique de l'indice de réfraction

Après avoir décrit la propagation d'une onde dans un milieu matériel possédant un indice complexe, nous rentrons maintenant un peu plus dans le détail en nous intéressant à l'origine microscopique de cet indice.

L'indice optique d'un milieu est la combinaison de deux termes,  $\varepsilon$  et  $\mu$ , traduisant respectivement les réponses du milieu à une sollicitation électrique et magnétique. Pour le domaine de fréquences correspondant à la lumière, les matériaux naturels ne sont pas sensibles au champ magnétique, et  $\mu = \mu_0$  [43]. Cependant, les charges électriques positives et négatives du matériau peuvent toujours se mettre en mouvement sous l'action du champ électrique et se séparer : le matériau se polarise. Cette polarisation se traduit localement par l'apparition de dipôles microscopiques. Plusieurs mécanismes peuvent conduire à une polarisation de la matière :

- *Polarisation électronique.* Au niveau atomique, sous l'influence du champ électrique, le nuage électronique de l'atome se déforme, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus, entraînant l'apparition d'un dipôle induit.
- *Polarisation ionique.* Dans un cristal ionique, les différentes espèces chimiques composant le cristal se déplacent en sens opposés du fait de leur charge.
- *Polarisation d'orientation.* Pour une molécule polaire, comme la molécule d'eau, la géométrie de la molécule ainsi que la différence d'électronégativité des atomes la constituant est à l'origine d'une séparation des charges. La molécule possède donc un dipôle permanent qui peut se réorienter selon le champ électrique.

La polarisation  $\mathbf{P}$  résulte donc toujours de la présence de dipôles dans le milieu. Le moment dipolaire  $\mathbf{p}$  d'un couple de charges  $(+q, -q)$  avec  $q > 0$ , distantes de  $d$ , vaut

$$\mathbf{p} = qd\mathbf{u}, \quad (\text{II.37})$$

où  $\mathbf{u}$  est le vecteur unitaire allant de la charge négative à la charge positive. La polarisation  $\mathbf{P}$  sera alors définie comme la densité volumique de moment dipolaire

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{p}_i, \quad (\text{II.38})$$

avec  $V$  le volume du matériau. Pour une collection de dipôles identiques,  $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}$ , et on a simplement

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p}, \quad (\text{II.39})$$

où  $n$  est la densité volumique des dipôles au sein du milieu.

### La polarisation au sein des équations de Maxwell

Lorsque nous avons abordé le problème de la propagation de la lumière dans un milieu (section II.1.2), nous avons fait intervenir le déplacement électrique  $\mathbf{D}$  dans les équations de Maxwell. Celui-ci est directement relié à la polarisation  $\mathbf{P}$  :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{II.40})$$

La polarisation  $\mathbf{P}$  est donc la contribution du matériau au déplacement électrique. Par ailleurs, la polarisation est proportionnelle au champ  $\mathbf{E}$  :  $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$  à travers la susceptibilité électrique  $\chi$ . Avec  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$ , on obtient la relation entre permittivité et susceptibilité :

$$\varepsilon_r = \chi + 1 \quad (\text{II.41})$$

Dans le cas le plus général,  $\chi$  comme  $\varepsilon_r$  sont des tenseurs de rang 2.

## II.1.6 Fonction de dispersion des matériaux

Nous avons décrit ci-dessus plusieurs mécanismes à l'origine de la polarisation de la matière, et donc de la valeur de la permittivité. Or ces mécanismes dépendent de la fréquence d'excitation électromagnétique. Pour les fréquences optiques que nous considérons, le mécanisme de polarisation est essentiellement la polarisation électronique. Nous allons maintenant expliciter la dépendance de la permittivité  $\varepsilon$  avec la fréquence (ou la pulsation, ou la longueur d'onde) de la lumière incidente pour différents types de matériaux : c'est ce que l'on appelle la fonction de dispersion du matériau.

### II.1.6.1 Matériaux diélectriques

Pour un matériau diélectrique, les électrons oscillent sous l'effet du champ tout en restant liés à leur noyau atomique. Trois modèles seront utilisés pour retranscrire la réponse de tels matériaux au sein de ce mémoire.

#### Modèle de Lorentz

Dans le cadre de la mécanique classique, Lorentz a construit un modèle simple dit *de l'électron élastiquement lié*. Les noyaux atomiques, bien plus lourds que les électrons, sont supposés fixes. L'électron est alors soumis à trois forces :

- La force de Coulomb, due à l'effet du champ électrique excitateur sur l'électron  $\mathbf{F}_{\text{Coulomb}} = -e\mathbf{E}$ , avec la charge élémentaire de l'électron  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C.
- Une force de rappel, décrivant de manière simplifiée l'attraction électrostatique entre l'électron et son noyau, écrite selon la loi de Hooke. Avec une constante de raideur  $k_F$ , ainsi que le vecteur position  $\mathbf{r}$  de l'électron relativement au noyau,  $\mathbf{F}_{\text{rappel}} = -k_F \mathbf{r}$ .
- Une force de frottement visqueux, permettant de prendre en compte les phénomènes de dissipation d'énergie, écrite sous la forme  $\mathbf{F}_{\text{friction}} = -m_e \Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ .

La seconde loi de Newton donne alors

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} - m_e \omega_0^2 \mathbf{r} - e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (\text{II.42})$$

où  $\omega_0 = \sqrt{k_F/m_e}$ , et en mettant en évidence la dépendance temporelle du champ  $\mathbf{E}$ .

En supposant celui-ci polarisé rectilignement selon un axe  $Oz$ , c'est-à-dire  $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{u}_z$ , en projetant l'équation sur cet axe et en cherchant une solution de la forme  $z(t) = z_0 e^{-i\omega t}$ , on obtient pour l'amplitude du mouvement  $z_0$ ,

$$z_0 = -\frac{e}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} E_0 \quad (\text{II.43})$$

On en déduit le moment dipolaire induit de l'ensemble électron-noyau par  $\mathbf{p}_z = -ez(t)\mathbf{u}_z$ , et on aboutit à l'expression de la polarisation :

$$\mathbf{P} = -n_e e z(t) \mathbf{p}_z = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \mathbf{E}, \quad (\text{II.44})$$

avec  $n_e$  la densité volumique d'électrons.

D'autres états d'excitation possibles, parfois de nature différente (d'autres états électroniques, mais aussi vibrationnels ou rotationnels) peuvent contribuer à la polarisation. En revanche, puisqu'ils ne résonnent pas aux fréquences optiques, leur contribution peut se résumer à ajouter une polarisation non résonante constante  $\mathbf{P}_{\text{nr}}$ . Le vecteur déplacement électrique s'écrit alors,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_{\text{nr}} + \mathbf{P} \quad (\text{II.45})$$

$$= \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi_{\text{nr}} \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (\text{II.46})$$

Par définition,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}. \quad (\text{II.47})$$

La permittivité relative du matériau constitué de tels oscillateurs est donc

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi_{\text{nr}} + \frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}. \quad (\text{II.48})$$

En posant les quantités suivantes,  $\varepsilon_\infty = \varepsilon_r(\infty) = 1 + \chi_{\text{nr}}$ , et la force d'oscillateur  $f = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_0^2}$ , on fait apparaître les paramètres qui seront directement manipulés par la suite dans le modèle de Lorentz, qui se réécrit

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{f\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}. \quad (\text{II.49})$$

### Modèle de Forouhi et Bloomer et modèle « *New Amorphous* »

Le modèle de Lorentz présenté ne permet pas de décrire avec précision toutes les situations rencontrées dans les modélisations de matériaux diélectriques. En particulier, un problème vient du fait que le modèle de Lorentz, d'origine classique, est continu et symétrique, donnant une absorption  $k$  s'étendant des deux côtés de la fréquence de résonance. Or, nombre de matériaux voient en réalité leur absorption tomber brutalement à zéro en-dessous d'une certaine énergie : ceci est à attribuer à la nature discrète des niveaux d'énergie dans les matériaux. Les photons doivent en effet posséder une énergie suffisante pour que les électrons qu'ils excitent puissent franchir le gap entre deux bandes d'énergie.

Ainsi, Forouhi et Bloomer [87],[88] ont proposé un modèle relativement simple et générique des transitions optiques dans les matériaux amorphes diélectriques ou semi-conducteurs, basé sur une description quantique des transitions optiques dans le matériau. Ces auteurs considèrent les transitions entre la bande de valence du matériau et la bande vide située immédiatement au-dessus (qui sont celles qui dominent en général les propriétés dans le domaine optique) et écrivent leurs probabilités d'occurrence en fonction des densités d'états électroniques en présence. Ces deux bandes sont supposées séparées par un gap d'énergie  $E_g = \hbar\omega_g$ . L'aspect amorphe des matériaux est traduit par le fait que

le modèle autorise toutes les transitions optiques, sans observer la conservation de la quantité de mouvement (vecteur d'onde) apportée par le photon entre l'état initial et l'état final (qui doit être respectée dans un matériau cristallin).

Les calculs de Forouhi et Bloomer débouchent sur une expression de la partie imaginaire  $k$  de l'indice optique,

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{A(\omega - \omega_g)^2}{\omega^2 - B\omega + C}, & \omega > \omega_g, \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases}, \quad (\text{II.50})$$

qui est bien nulle pour une énergie des photons inférieure à l'énergie du gap. Dans cette expression,  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes positives non nulles, caractéristiques du matériau et telles que  $4C - B^2 > 0$ . L'indice de réfraction est ensuite obtenu en procédant à une intégration de Kramers-Kronig, qui introduit le paramètre  $n_\infty$  donnant l'indice loin de la résonance,

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B_0\omega + C_0}{\omega^2 - B\omega + C}, \quad (\text{II.51})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} B_0 &= \frac{A}{Q} \left( -\frac{B^2}{2} + B\omega_g - \omega_g^2 + C \right), \\ C_0 &= \frac{A}{Q} \left( (\omega_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2\omega_g C \right), \\ Q &= \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2}. \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

Dans nos travaux, nous avons utilisé une version légèrement simplifiée (en particulier pour  $n$ ) de ce modèle, appelée « New Amorphous », dans le logiciel d'analyse ellipsométrique DeltaPsi2 d'Horiba Scientific. Cette version simplifiée du modèle s'écrit

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{\tilde{B}(\omega - \omega_0) + \tilde{C}}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma}, \quad (\text{II.53})$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{A(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, & \omega > \omega_g, \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases}, \quad (\text{II.54})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} \omega_0 &= \frac{B}{2}, \\ \Gamma &= \sqrt{C - \omega_0^2}, \\ \tilde{B} &= \frac{A}{\Gamma} (\Gamma^2 - (\omega_0 - \omega_g)^2), \\ \tilde{C} &= 2A\Gamma(\omega_0 - \omega_g). \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Un exemple de la courbe de dispersion donnée par ce modèle est tracé sur la figure II.3. La position de la résonance est donnée par la fréquence de résonance  $\omega_0$ , sa largeur par  $\Gamma$  et le début de la résonance par  $\omega_g$ .

### Loi de Cauchy absorbante

La loi de Cauchy est une relation empirique permettant de décrire simplement l'indice de réfraction  $n$  d'un matériau dans un domaine spectral intermédiaire : suffisamment éloigné d'une résonance pour ne pas avoir à la décrire par les deux précédents modèles, mais encore proche pour ne pas se résumer à un indice constant. La loi de Cauchy est en fait un développement limité en  $1/\lambda^2$  de l'indice de réfraction. Si la loi de Cauchy « classique » suppose une absorption nulle, une variante répandue dans la communauté des ellipsométristes consiste à procéder au même développement limité pour l'indice d'extinction  $k$ . Nous désignerons cette double loi de Cauchy par la « loi de Cauchy absorbante », et



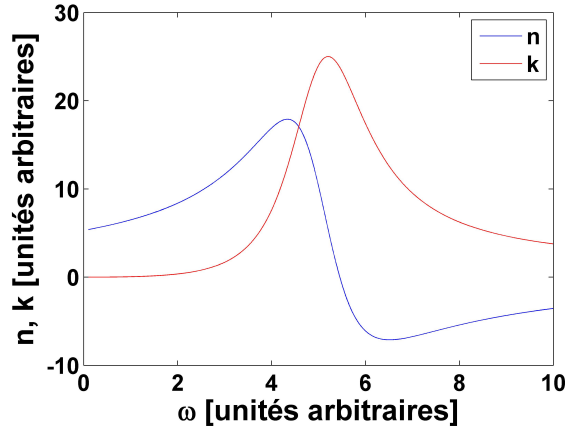


FIGURE II.3 – Courbes  $n$  et  $k$  issues du modèle NewAmorphous pour le jeu de paramètres arbitraires :  $n_\infty = 0, 5$ ,  $\omega_g = 0, 1$ ,  $A = 1$ ,  $\omega_0 = 5$  et  $\Gamma = 1$ .

écrivons les indices  $n$  et  $k$  comme

$$n(\lambda) = n_\infty + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (\text{II.56a})$$

$$k(\lambda) = k_\infty + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}, \quad (\text{II.56b})$$

dépendant des cinq paramètres  $n_\infty$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $E$  et  $F$ . Nous prendrons  $k_\infty = 0$ , l'indice d'extinction devant tomber à zéro très loin de la résonance. Les paramètres  $B$ ,  $C$ ,  $E$  et  $F$  étant indépendants, notons que cette loi absorbante ne respecte pas les contraintes de Kramers-Kronig.

### II.1.6.2 Métaux

Dans la section précédente, nous avons considéré uniquement le cas des matériaux diélectriques. Nous nous intéressons maintenant aux métaux. Un métal est un matériau conducteur dans lequel existe un nombre important de charges libres portées par les électrons.

#### Modèle de Drude

Pour décrire les propriétés optiques d'un métal, nous utilisons le modèle classique de Drude. Dans ce modèle, les électrons libres oscillent sous l'effet du champ électrique mais ne sont pas soumis à une force de rappel, à la différence du modèle de Lorentz. Le reste des hypothèses des deux modèles est identique. Cela revient à prendre  $\omega_0 = 0$  dans la formule (II.44). Le taux de dissipation visqueuse  $\Gamma$  est remplacé par le taux de collision des électrons avec les défauts du réseau cristallin  $\gamma_0$ . La polarisation s'exprime alors comme

$$\mathbf{P} = -\frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega} \mathbf{E}, \quad (\text{II.57})$$

d'où la permittivité

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega}, \quad (\text{II.58})$$

en posant la pulsation plasma  $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}$ . En pratique, il sera nécessaire d'ajouter, pour ajuster les courbes expérimentales des métaux, un offset constant  $\varepsilon_\infty$  qui rassemble les valeurs limites à haute fréquence des autres contributions électroniques :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0 \omega}. \quad (\text{II.59})$$

La fonction de dispersion de Drude est représentée sur la figure II.4 dans le cas de l'or massif ( $\varepsilon_\infty = 8, 1$  et  $\gamma_0/\omega_p \approx 8.10^{-3}$ ) [89]. Le désaccord qui apparaît aux hautes fréquences résulte de l'existence de

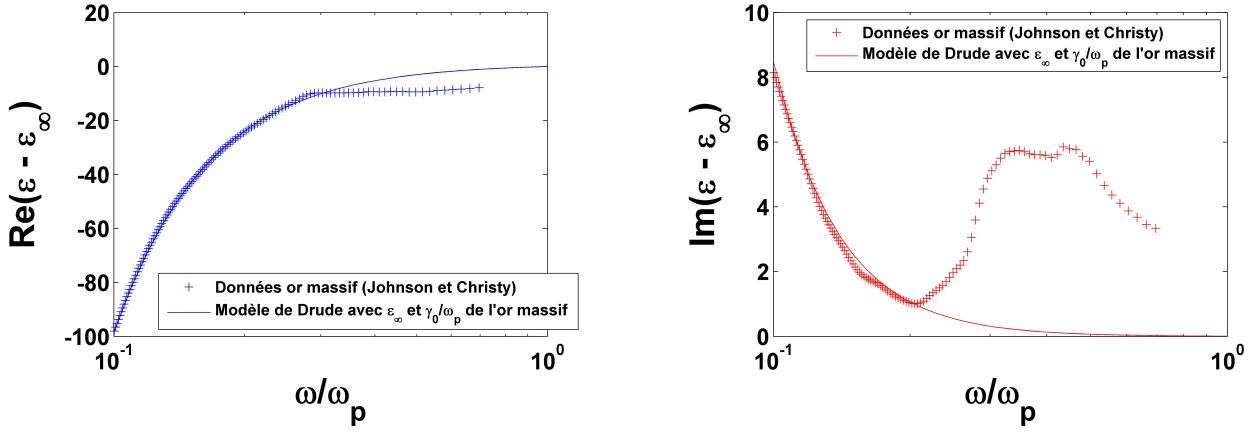


FIGURE II.4 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité prédite par le modèle de Drude pour le cas de l’or massif (échelles semi-logarithmiques) et comparaisons avec les données de références de Johnson et Christy [90] pour l’or massif.

transitions interbandes, associées à des électrons liés, et qui ne peuvent donc pas être décrites par un modèle de Drude. Nous discuterons ces aspects plus en détail dans la section II.3.3.

À haute fréquence ( $\omega \gg \gamma_0$ ), la permittivité devient

$$\epsilon_r(\omega) - \epsilon_\infty = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (\text{II.60})$$

Pour les pulsations plus élevées que la pulsation plasma,  $\omega > \omega_p$ , la permittivité est positive : le milieu se comporte comme un diélectrique, transparent aux ondes électromagnétiques.

En revanche, lorsque  $\omega < \omega_p$ , la permittivité est cette fois-ci négative. La norme du vecteur d’onde  $K$  est donnée par la relation de dispersion (II.26). En écrivant  $\epsilon = -|\epsilon|$ , le vecteur d’onde vaut

$$K = \pm i\omega\sqrt{|\epsilon|\mu_0} = \pm iK_i. \quad (\text{II.61})$$

En prenant la solution positive, l’onde plane s’écrit alors

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(Kx - \omega t)} = \mathbf{E}_0 e^{-K_i x} e^{-i\omega t}. \quad (\text{II.62})$$

L’onde ne se propage plus, elle est évanescence et son amplitude diminue exponentiellement avec la distance. Elle ne pénètre pas dans le matériau et est réfléchiée. La plupart des miroirs utilisent cette propriété : ils possèdent une fine couche métallique dont la fréquence plasma appartient au domaine ultraviolet, et sont donc hautement réfléchissants pour toute la gamme du spectre visible.

### II.1.7 Milieux elliptiques et milieux hyperboliques

Nous venons de décrire différents mécanismes et modèles permettant de connaître les fonctions de dispersion des milieux matériels traversés par une onde. Ces fonctions de dispersions interviennent dans la relation de dispersion du milieu, reliant le vecteur d’onde  $K$  à la fréquence, ou la pulsation  $\omega$  de l’onde, comme nous l’avons expliqué dans le paragraphe II.1.2.3.

Dans le cas anisotrope (non-magnétique, non bi-anisotrope), la relation de dispersion II.26 se généralise ainsi :

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{K_x^2}{\epsilon_x} + \frac{K_y^2}{\epsilon_y} + \frac{K_z^2}{\epsilon_z}. \quad (\text{II.63})$$

On peut alors distinguer deux types de milieux : les milieux « elliptiques » et les milieux « hyperboliques », selon la nature mathématique de cette relation de dispersion, comme montré sur la Figure II.5.

En effet, lorsque les différentes composantes du tenseur de permittivité  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  et  $\epsilon_z$  sont de même signe, la relation précédente implique que les surfaces d’isofréquence décrivent un ellipsoïde dans

l'espace des vecteurs d'onde  $K_x$ ,  $K_y$  et  $K_z$ . Les surfaces isofréquences sont donc des surfaces fermées. Pour des fréquences spatiales latérales trop élevées ( $K_x$  et/ou  $K_y$  grand), l'équation (II.63) n'admet que des solutions imaginaires pour la composante  $K_z$ , et les ondes correspondantes sont évanescentes. Or les ondes de grand vecteur d'onde latéral sont porteuses des informations spatiales les plus précises sur leur source ; le fait qu'elles ne se propagent pas et ne peuvent donc pas être recueillies est à l'origine de la classique limite de diffraction des instruments optiques [84].

En revanche, si des différences de signe existent entre différentes composantes  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  et  $\varepsilon_z$ , les surfaces isofréquences deviennent des hyperboloïdes (représentées sur la figure II.5), et la relation de dispersion admet des solutions réelles pour  $K_z$ , pour des valeurs arbitrairement grandes de  $K_x$  et  $K_y$ . Cette propriété des milieux hyperboliques a fortement attiré l'attention des chercheurs du domaine des métamatériaux dans les toutes dernières années, puisque si, au lieu d'être évanescentes, les ondes de grand vecteur d'onde deviennent propagatives au sein du matériau, leur manipulation peut alors être envisagée afin de réaliser des dispositifs capables de dépasser la limite de diffraction et de faire de l'imagerie sub-longueur d'onde [91, 92].

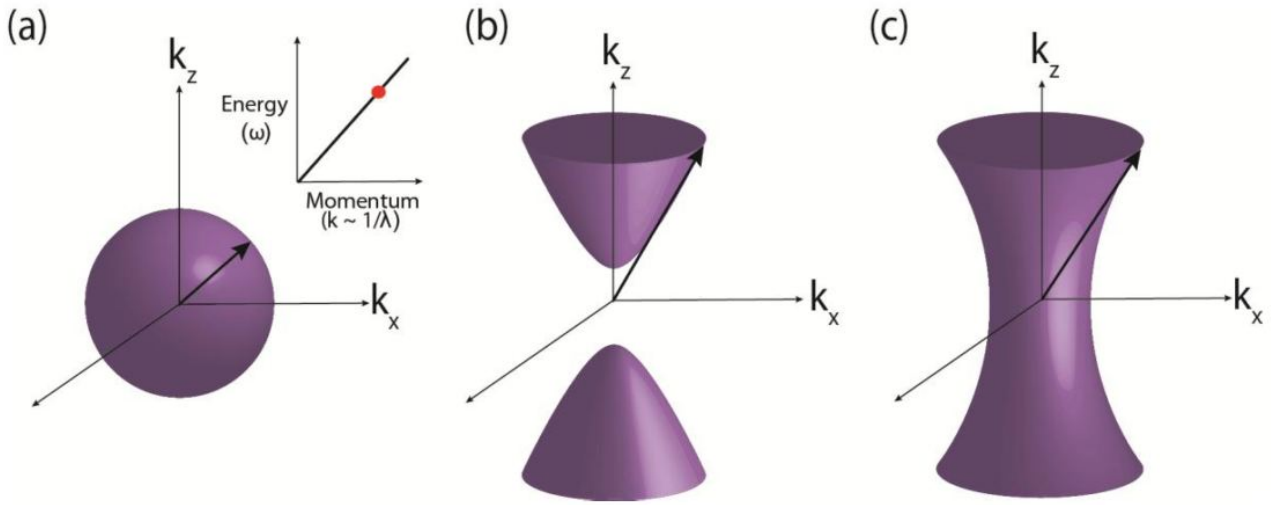


FIGURE II.5 – (a) Surface isofréquence sphérique pour un milieu isotrope, (b) en forme d'hyperboloïde à deux nappes pour un milieu anisotrope uniaxe dont une composante de permittivité est négative (milieu hyperbolique de type I), (c) en forme d'hyperboloïde à une nappe pour un milieu anisotrope uniaxe dont deux composante de permittivité sont négatives (milieu hyperbolique de type II). (figure tirée de [92].)

L'existence de ces modes propagatifs à haut vecteur d'onde rend ce type de matériau particulièrement intéressant et permet d'envisager tout un ensemble d'applications.

Parmi elles, nous pouvons citer :

**L'imagerie sub-longueur d'onde.** Comme nous venons de le décrire, les structures hyperboliques permettent la propagation de modes propagatifs à grand vecteur d'onde, évanescent dans l'air, porteurs des informations spatiales les plus précises sur leur source. Pour des structures hyperboliques planes, ces modes ne peuvent pas se coupler au champ lointain, et donc se propager hors de la structure. Cela devient cependant possible pour un matériau hyperbolique cylindrique ou sphérique : la conservation du moment cinétique implique alors que le vecteur d'onde diminue au cours de sa propagation dans le milieu, permettant au mode de se propager dans l'air en sortie. La faisabilité de ces matériaux, appelés « hyperlentilles », a été démontrée expérimentalement [93, 94].

**La réfraction négative.** Celle-ci peut être observée pour des matériaux autres que les métamatériaux à indice négatif. Les métamatériaux hyperboliques peuvent ainsi présenter de la réfraction négative pour les ondes extraordinaires [95, 96]. Ils ne nécessitent pas de réponse magnétique ( $\mu = 1$ ) et ne se basent pas sur une résonance : l'effet existe pour de larges gammes de longueurs d'onde et d'angles d'incidence, avec de faibles pertes. Il peut être exploité pour la conception de guides d'ondes [52].

**Le contrôle de la densité d'états photoniques.** Dans le domaine de la mécanique quantique, les propriétés des émetteurs quantiques, en particulier leur taux de désexcitation, sont gouvernées par l'existence de modes électromagnétiques permettant à l'émetteur de se désexciter. La présence d'un métamatériau hyperbolique au voisinage d'un émetteur quantique peut permettre d'ouvrir une multitude de canaux de désexcitation (du fait de l'existence des modes à large vecteur d'onde) réduisant drastiquement la durée de vie des états excités de l'émetteur sur une large gamme de longueurs d'onde [97]. Ce contrôle est une voie envisagée à l'élaboration d'un « pistolet à photons uniques », un système fondamental pour la compréhension des lois quantiques et le développement des télécommunications [98].

Concrètement, pour obtenir un matériau hyperbolique, il faut avoir un comportement diélectrique dans une ou deux directions de l'espace, et un comportement métallique dans les autres ; ce genre de réponse peut être notamment obtenu grâce à des structures lamellaires diélectrique/métal alternées, que l'équipe du CRPP essaie de fabriquer dans le cadre de l'approche *bottom-up*. Ces travaux feront l'objet du chapitre VI.

## II.2 Optique des milieux stratifiés

Dans cette section, nous décrivons la propagation de la lumière dans des milieux constitués de couches planes empilées. Il s'agit en effet de la base de toutes les analyses ellipsométriques que j'ai menées lors de ce travail de thèse.

### II.2.1 Réfraction et réflexion de la lumière : coefficients de Fresnel

#### II.2.1.1 Lois de Snell-Descartes

Supposons l'existence de deux milieux matériels d'indices différents, dont la surface de séparation appelée dioptré est plane. La réfraction est le phénomène de déviation de la lumière qui se produit lorsqu'elle change de milieu de propagation. La réflexion correspond, elle, à la lumière qui est renvoyée dans le milieu d'origine après avoir frappé le dioptré. En définissant les angles depuis la normale au dioptré, les lois de Snell-Descartes expriment l'angle du rayon transmis  $\theta_t$  dans le milieu d'indice  $n_t$  et du rayon réfléchi  $\theta_r$ , en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  du rayon provenant du milieu d'indice  $n_i$ . Elles s'écrivent

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (\text{II.64a})$$

$$\theta_i = -\theta_r \quad (\text{II.64b})$$

#### II.2.1.2 Du point de vue des amplitudes : réflexion et transmission

Sauf dans le cas de la réflexion totale, l'arrivée d'un rayon lumineux sur un dioptré produit simultanément deux rayons, l'un réfléchi, l'autre réfracté. L'amplitude du champ électromagnétique incident se partage donc entre ces deux nouvelles ondes électromagnétiques. L'expérience montre de plus que ce partage ne se fait pas dans les mêmes proportions selon la polarisation de l'onde. Nous distinguerons le cas où l'onde est polarisée linéairement parallèlement au dioptré (polarisation dite *s*), du cas où sa polarisation est contenue dans le plan d'incidence, plan formé de la direction de propagation de l'onde avec la normale au dioptré (la polarisation est alors dite *p*), cf figure II.6. Pour rappel, tout état de polarisation de l'onde incidente pourra être décrit comme une combinaison linéaire de ces deux cas.

À partir des amplitudes des différents champs existants, on définit quatre coefficients dits de Fresnel,

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}, \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}}, \quad (\text{II.65a})$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}}, \quad t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}}, \quad (\text{II.65b})$$

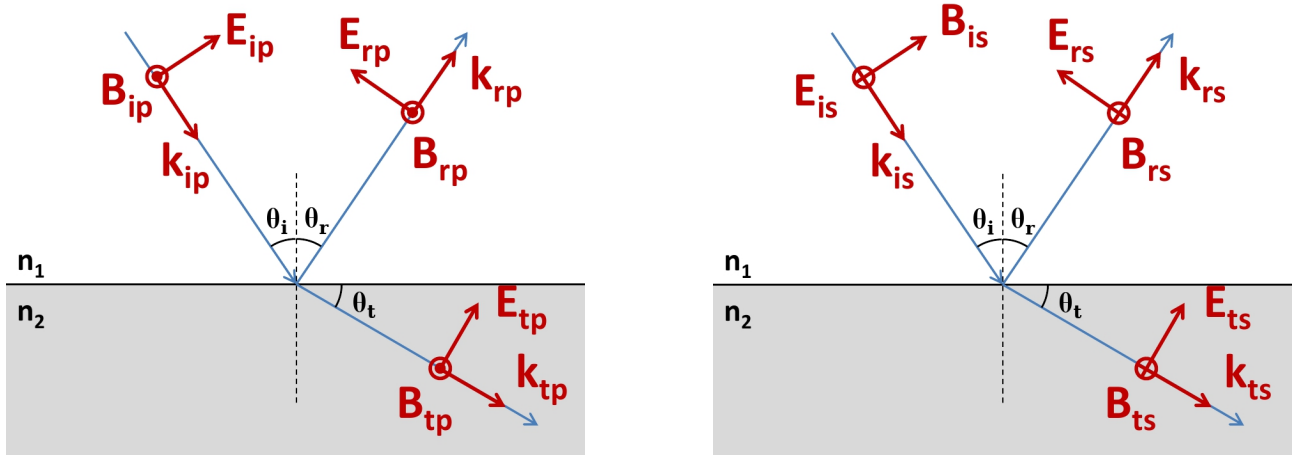


FIGURE II.6 – Illustration de la configuration des champs incidents, réfléchis et transmis pour les polarisations [Gauche]  $p$  et [Droite]  $s$ .

où  $r$  et  $t$  désignent les coefficients de réflexion et de transmission, les indices  $p$  et  $s$  précisent la direction de polarisation du champ et les indices  $i, r, t$  correspondent respectivement au champ incident, réfléchi et transmis.

Pour des milieux non magnétiques ( $\mu_i = \mu_t = 1$ ), les expressions de  $r_p, t_p, r_s, t_s$  sont les suivantes [83],

$$r_p = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}, \quad (\text{II.66a})$$

$$t_p = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}, \quad (\text{II.66b})$$

$$r_s = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}, \quad (\text{II.66c})$$

$$t_s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}. \quad (\text{II.66d})$$

Les quatre expressions (II.66a), (II.66b), (II.66c) et (II.66d) sont appelées équations de Fresnel. Elles restent valides si les indices de réfraction sont complexes, auquel cas les coefficients de Fresnel sont eux-mêmes des nombres complexes. Ils décrivent alors à la fois la modification de l'amplitude et de la phase de l'onde incidente.

### II.2.1.3 Du point de vue des énergies : réflectance et transmittance

Comment se répartit l'énergie du rayon incident entre le rayon réfléchi et le rayon réfracté ? À partir des puissances  $\mathcal{P}_{i,r,t}$  transportées par les différents rayons, nous pouvons définir quatre nouveaux rapports,

$$R_p = \frac{\mathcal{P}_{rp}}{\mathcal{P}_{ip}}, \quad R_s = \frac{\mathcal{P}_{rs}}{\mathcal{P}_{is}}, \quad (\text{II.67a})$$

$$T_p = \frac{\mathcal{P}_{tp}}{\mathcal{P}_{ip}}, \quad T_s = \frac{\mathcal{P}_{ts}}{\mathcal{P}_{is}}. \quad (\text{II.67b})$$

L'éclairement  $I = \frac{c\epsilon_0}{2} n |E|^2$  d'une onde électromagnétique, en  $\text{W.m}^{-2}$ , correspond au rapport entre la puissance transportée par un faisceau lumineux et sa section  $S$ , ainsi  $I = \frac{\mathcal{P}}{S}$ .

On en déduit pour  $R_p$  :

$$R_p = \frac{S_r I_{rp}}{S_i I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = |r_p|^2, \quad (\text{II.68})$$

car ni l'indice ni la section du faisceau ne changent après la réflexion. De même,

$$R_s = |r_s|^2. \quad (\text{II.69})$$

En revanche, il n'en va pas de même dans le cas transmis. La déviation du faisceau modifie sa section, et l'indice passe de  $n_i$  à  $n_t$  :

$$T_p = \frac{S_t I_{tp}}{S_i I_{ip}} = \frac{\cos \theta_t n_t |E_{tp}|^2}{\cos \theta_i n_i |E_{ip}|^2} = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} |t_p|^2 \quad (\text{II.70})$$

et

$$T_s = \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} |t_s|^2. \quad (\text{II.71})$$

La conservation de l'énergie est vérifiée, car

$$R + T = 1 \quad (\text{II.72})$$

quelle que soit la polarisation.

### II.2.2 Phénomène d'interférences et système à trois milieux

Du fait de la linéarité des équations de Maxwell, les champs électromagnétiques totaux qui règnent en un point de l'espace sont la somme (vectorielle) de tous les champs existants en ce point. La rencontre de plusieurs ondes électromagnétiques peut donc conduire à renforcer ou amoindrir les champs dans certaines régions de l'espace : c'est le phénomène d'interférences électromagnétiques.

Dans les milieux stratifiés, les interférences existent dès que deux milieux sont séparés par une couche d'indice différent, car les réflexions multiples entre les deux dioptries génèrent des ondes supplémentaires qui interfèrent toutes entre elles (à l'infini). Nous allons étudier ce cas simple et montrer qu'il est possible de trouver des coefficients de réflexion et de transmission globaux pour ce système.

Soient trois milieux numérotés 0, 1 et 2 d'indices respectifs  $n_0$ ,  $n_1$  et  $n_2$  comme représentés sur la figure II.7.

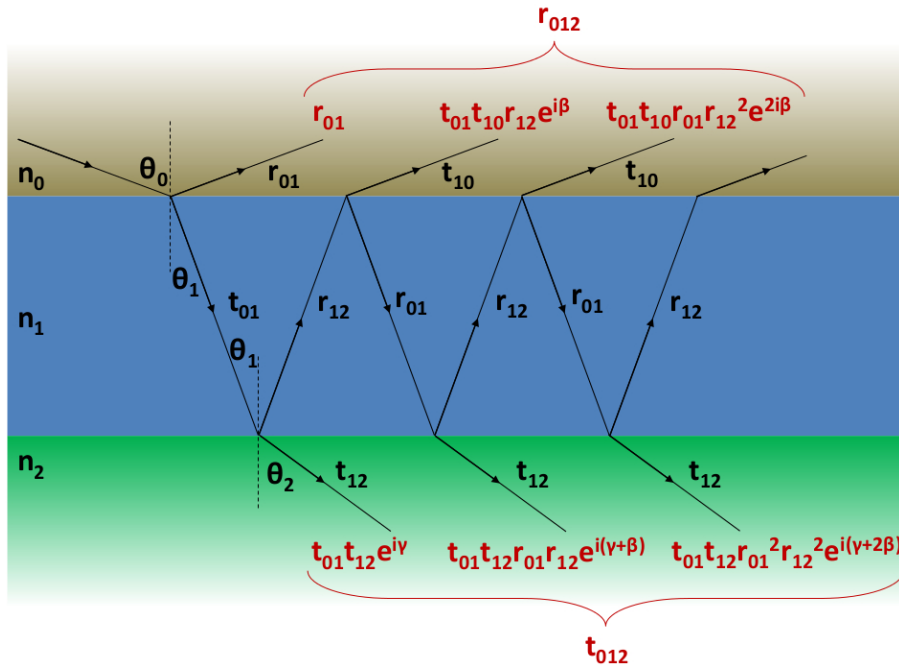


FIGURE II.7 – Illustration des réflexions multiples se produisant dans une couche d'épaisseur finie.

### Champ réfléchi global

Le champ réfléchi global  $E_{r,\text{tot}}$  est la somme du champ réfléchi par le premier dioptré  $E_{r,0}$  et de tous ceux qui « s'échappent » de la couche intermédiaire 1 vers le milieu 0. L'histoire de chaque champ permet de l'exprimer en fonction du champ incident : ainsi, le premier champ à s'échapper a été transmis de 0 à 1, s'est propagé dans la couche, a été réfléchi par le dioptré 1-2, s'est à nouveau propagé puis a été transmis de 1 à 0. Il s'écrit donc

$$E_{r,1} = t_{01}r_{12}t_{10} e^{i\beta} E_{\text{inc}}, \quad (\text{II.73})$$

où  $\beta$  désigne le terme de « phase » résultant de la propagation de l'onde entre chaque contribution de champ.  $\beta$  est un nombre complexe dont la partie réelle décrit le retard de phase de l'onde, et la partie imaginaire son atténuation lors de cette propagation. D'une contribution à la suivante, le champ subit deux réflexions supplémentaires, l'une sur le dioptré 1-0, l'autre sur le dioptré 1-2 ainsi qu'un nouveau retard de phase  $\beta$ . On a

$$E_{r,n} = r_{10}r_{12} e^{i\beta} E_{r,n-1}, \quad (\text{II.74})$$

donc par récurrence,

$$E_{r,n} = \left(r_{10}r_{12} e^{i\beta}\right)^{n-1} E_{r,1}. \quad (\text{II.75})$$

Le champ réfléchi global est ainsi

$$E_{r,\text{tot}} = E_{r,0} + \sum_{n=1}^{\infty} E_{r,n} \quad (\text{II.76})$$

$$= r_{01}E_{\text{inc}} + t_{01}r_{12}t_{10} e^{i\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \left(r_{10}r_{12} e^{i\beta}\right)^{n-1} E_{\text{inc}}. \quad (\text{II.77})$$

Par définition, le module d'un coefficient de réflexion ne peut être supérieur à 1, ce qui assure la convergence de la série géométrique. On obtient finalement

$$E_{r,\text{tot}} = \left[ r_{01} + t_{01}t_{10} \frac{r_{12} e^{i\beta}}{1 - r_{10}r_{12} e^{i\beta}} \right] E_{\text{inc}}. \quad (\text{II.78})$$

L'étude des équations de Fresnel (II.66a), (II.66b), (II.66c) et (II.66d) permet d'aboutir aux relations suivantes, valables quel que soit l'état de polarisation de l'onde :

$$r_{01} = -r_{10} \quad \text{et} \quad t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2. \quad (\text{II.79})$$

Le champ se simplifie en

$$E_{r,\text{tot}} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{i\beta}}{1 + r_{01}r_{12} e^{i\beta}} E_{\text{inc}}. \quad (\text{II.80})$$

Le coefficient de réflexion global du système  $r_{012}$  vaut par déduction

$$r_{012} = \frac{E_{r,\text{tot}}}{E_{\text{inc}}} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{i\beta}}{1 + r_{01}r_{12} e^{i\beta}}. \quad (\text{II.81})$$

### Champ transmis global

La démarche est complètement analogue à la précédente. Le premier champ transmis s'écrit

$$E_{t,1} = t_{01}t_{12} e^{i\gamma} E_{\text{inc}}, \quad (\text{II.82})$$

avec  $\gamma$  le terme de phase complexe dû à la traversée de la couche intermédiaire. La relation de récurrence est la même que dans le cas réfléchi, c'est-à-dire

$$E_{t,n} = \left(r_{10}r_{12} e^{i\beta}\right)^{n-1} E_{t,1}. \quad (\text{II.83})$$

Le champ transmis global est

$$E_{t,\text{tot}} = \sum_{n=1}^{\infty} E_{t,n} \quad (\text{II.84})$$

$$= t_{01}t_{12} e^{i\gamma} \sum_{n=1}^{\infty} \left( r_{10}r_{12} e^{i\beta} \right)^{n-1} E_{\text{inc}}. \quad (\text{II.85})$$

On obtient pour le coefficient de transmission global du système  $t_{012}$ ,

$$t_{012} = \frac{E_{t,\text{tot}}}{E_{\text{inc}}} = \frac{t_{01}t_{12} e^{i\gamma}}{1 + r_{01}r_{12} e^{i\beta}}. \quad (\text{II.86})$$

### Expression des termes de phase $\beta$ et $\gamma$ .

Pour calculer les différences de phase qui nous intéressent, il suffit d'évaluer le terme complexe  $Kx$ , terme lié aux variations spatiales de la phase dans l'expression d'une onde plane, sur la différence des trajets parcourus par les ondes.  $K_0$  et  $K_1$  sont les vecteurs d'onde de l'onde dans les milieux 0 et 1.

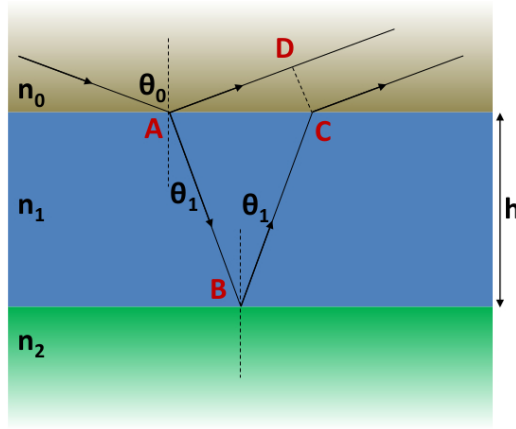


FIGURE II.8 – Représentation schématisée du trajet optique des ondes primaire et secondaire réfléchies par une couche d'épaisseur finie  $h$ .

$\gamma$  se calcule directement,

$$\gamma = \frac{K_1 h}{\cos \theta_1}. \quad (\text{II.87})$$

$\beta$  s'écrit

$$\beta = K_1 (\overline{AB} + \overline{BC}) - K_0 \overline{AD}, \quad (\text{II.88})$$

où  $\overline{AB}$  est la distance  $AB$  orientée ( $\overline{AB} = -\overline{BA}$ ). Par simplicité d'écriture, nous omettrons désormais la barre dans cette section, les distances y étant toutes orientées.

L'étude de la géométrie du problème permet d'établir les relations :

$$AB = BC, \quad (\text{II.89a})$$

$$\cos \theta_1 = \frac{h}{AB}, \quad (\text{II.89b})$$

$$\sin \theta_0 = \frac{AD}{AC}, \quad (\text{II.89c})$$

$$\sin \theta_1 = \frac{AC}{2AB}. \quad (\text{II.89d})$$

$\beta$  devient

$$\beta = 2K_1 AB - 2K_0 AB \sin \theta_0 \sin \theta_1. \quad (\text{II.90})$$

La loi de Snell-Descartes (II.64a), multipliée par  $2\pi/\lambda$ , peut s'écrire

$$K_0 \sin \theta_0 = K_1 \sin \theta_1. \quad (\text{II.91})$$



D'où finalement,

$$\beta = 2K_1 AB - 2K_1 AB \sin^2 \theta_1 \quad (\text{II.92})$$

$$= 2K_1 h \cos \theta_1 \quad (\text{II.93})$$

Nous avons ainsi complètement déterminé l'expression des coefficients de réflexion et transmissions globaux  $r_{012}$  et  $t_{012}$ .

### II.2.3 Réponse d'une structure multicouche plane : algorithme récursif de Parratt

Il reste enfin à généraliser les résultats obtenus pour la situation de  $N$  couches juxtaposées entre deux milieux semi-infinis. On se sert pour cela de l'algorithme de Parratt [99] : on calcule les coefficients de réflexion et transmission du multicouche complet en appliquant la méthode précédente autant de fois que nécessaire.

La dernière couche finie  $m$  est supportée par un milieu semi-infini dont aucune onde réfléchie ne peut revenir. Le champ incident sur la couche  $m$  ayant déjà traversé le reste de la structure multicouche, la démarche du système à trois milieux peut être appliqué à la couche  $m$ , ainsi

$$r_{m-1,m,m+1} = \frac{r_{m-1,m} + r_{m,m+1} e^{i\beta_m}}{1 + r_{m-1,m} r_{m,m+1} e^{i\beta_m}}. \quad (\text{II.94})$$

Grâce à ce coefficient de réflexion, l'ensemble {couche  $m$ , substrat  $m+1$ } peut être vu comme un nouveau substrat. Les interférences qui se produisaient physiquement dans la couche  $m$  sont retranscrites par l'expression de  $r_{m-1,m,m+1}$ .

La couche  $m-1$  étant maintenant soutenue par ce nouveau substrat, on peut recommencer la démarche précédente, et ainsi de suite jusqu'à atteindre la couche 1 (démarche illustrée par la figure II.9). Le coefficient de réflexion du multicouche complet sera alors

$$r_{0,\dots,m+1} = \frac{r_{0,1} + r_{1,\dots,m+1} e^{i\beta_1}}{1 + r_{0,1} r_{1,\dots,m+1} e^{i\beta_1}}. \quad (\text{II.95})$$

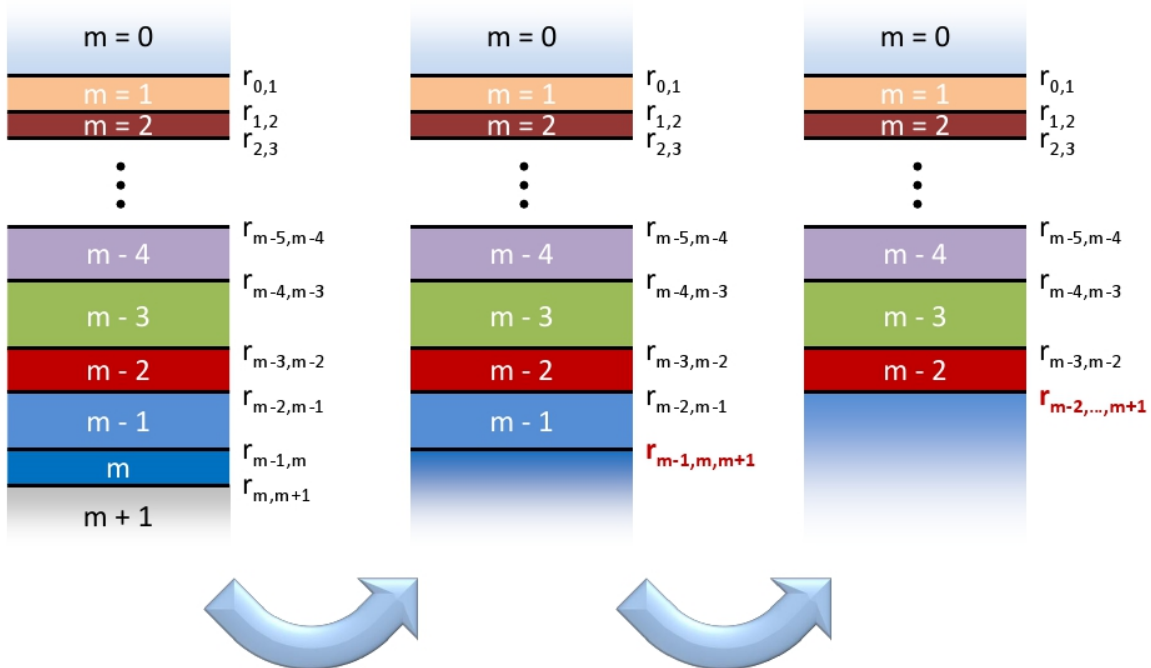


FIGURE II.9 – Illustration du principe de récurrence de l'algorithme de Parratt. À chaque étape, l'ensemble de la dernière couche finie et du substrat est remplacé par un nouveau substrat. Cette modification est prise en compte en changeant le coefficient de réflexion à l'interface de ce nouveau substrat grâce à (II.94).

Toute la difficulté de l'analyse ellipsométrique tient dans cette expression. C'est en effet sur elle que repose l'extraction des indices optiques par ellipsométrie, or il est facile de constater que cette relation de récurrence devient rapidement complexe avec le nombre de couches intermédiaires. Cette relation ne peut de plus pas être inversée analytiquement, c'est-à-dire qu'il ne sera pas possible de déduire analytiquement les propriétés optiques de l'une des couches à partir des propriétés globales du multicouche. Enfin, il n'est pas possible de « raisonner par blocs » : considérer un multicouche comme l'assemblage de deux multicouches indépendants ne peut pas être envisagé, car le coefficient de réflexion de chaque interface dépend des deux milieux en contact !

## II.3 Propriétés optiques de nanoparticules métalliques individuelles

Jusqu'à présent, nous avons passé en revue des notions très générales d'électromagnétisme en relation étroite avec les milieux homogènes. Nous allons maintenant décrire les propriétés électromagnétiques de la brique élémentaire que nous retrouverons dans tous les matériaux hétérogènes composites étudiés au cours de ce travail : les nanoparticules métalliques.

### II.3.1 Polarisabilité d'une particule dans un milieu infini

Dans cette section, nous nous intéressons à la polarisabilité d'une nanoparticule sphérique petite devant la longueur d'onde du champ électromagnétique dans lequel elle est plongée.

La polarisabilité  $\alpha_p$  est le facteur de proportionnalité qui lie le moment dipolaire induit  $\mathbf{p}$  d'un objet au champ électrique qui lui est appliqué  $\mathbf{E}$ . Définie d'après la relation

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \alpha_p \mathbf{E}, \quad (\text{II.96})$$

elle a pour dimension l'inverse d'un volume. La permittivité  $\varepsilon_h$  correspond à celle du milieu-hôte dans lequel est plongé l'objet.

Pour calculer cette polarisabilité [83], nous devons d'abord déterminer le champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère. En effet, de par sa polarisation, des charges électriques apparaissent à sa surface et modifient le champ électrique total. Pour résoudre le problème physique, nous considérons une sphère homogène et isotrope, de rayon  $a$  et de permittivité relative  $\varepsilon_p$  placée dans un milieu hôte de permittivité relative  $\varepsilon_h$  dans lequel un champ électrique statique et uniforme  $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{u}_z$  est appliqué (voir figure II.10).

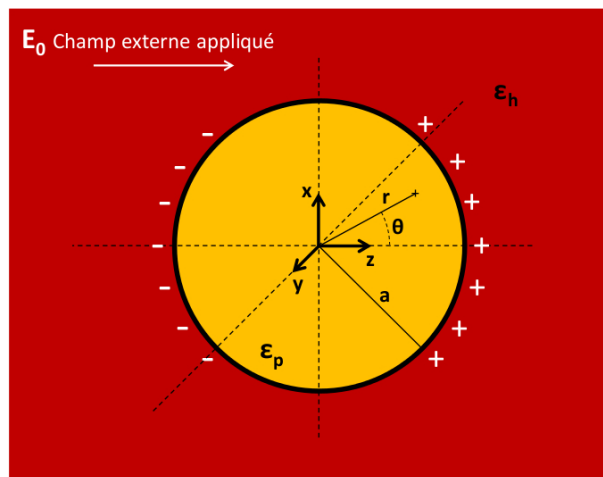


FIGURE II.10 – Schéma de la polarisation d'une sphère plongée dans un milieu-hôte sous un champ électrique externe statique  $\mathbf{E}_0$ .

Les champs électriques à l'intérieur  $\mathbf{E}_{\text{int}}$  et à l'extérieur  $\mathbf{E}_{\text{ext}}$  sont dérivés des potentiels scalaires  $\Phi_{\text{int}}(r, \theta)$  et  $\Phi_{\text{ext}}(r, \theta)$ , où  $r$  représente la distance mesurée à partir du centre de la sphère, et  $\theta$  l'angle en coordonnées polaires. La symétrie du système impose l'indépendance des potentiels vis-à-vis de l'angle azimutal  $\psi$ . La nanoparticule comme le milieu hôte étant supposés non chargés, la première

équation de Maxwell (II.18a) donne  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ . On en déduit l'équation de Laplace valable pour chaque potentiel,

$$\nabla^2 \Phi = 0. \quad (\text{II.97})$$

Quatre conditions aux limites doivent par ailleurs être satisfaites :

- Le potentiel intérieur doit rester fini au centre de la sphère,  $\Phi_{\text{int}}(r = 0)$  est fini.
- La continuité du potentiel au passage de l'interface (exempte de charges libres) doit être assurée,  $\Phi_{\text{int}}(r = a) = \Phi_{\text{ext}}(r = a)$ .
- De même que la continuité de la composante normale de  $\mathbf{D}$ ,  $\varepsilon_0 \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial r} \Phi_{\text{int}} \Big|_{r=a} = \varepsilon_0 \varepsilon_h \frac{\partial}{\partial r} \Phi_{\text{ext}} \Big|_{r=a}$ .
- Le potentiel extérieur doit tendre vers le potentiel du champ statique et uniforme à grande distance de la sphère,  $\Phi_{\text{ext}}(r = \infty) = -E_0 z \mathbf{u}_z$ .

La combinaison de tous ces éléments amène aux résultats suivants pour les potentiels :

$$\Phi_{\text{int}}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_h}{2\varepsilon_h + \varepsilon_p} E_0 r \cos \theta \quad (\text{II.98a})$$

$$\Phi_{\text{ext}}(r, \theta) = -\left(1 + \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_p}{2\varepsilon_h + \varepsilon_p} \frac{a^3}{r^3}\right) E_0 r \cos \theta \quad (\text{II.98b})$$

Si l'on considère maintenant le potentiel créé par un moment dipolaire  $\mathbf{p} = p \mathbf{u}_z$ ,

$$\Phi = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_h r^3} = \frac{p \cos \theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_h r^2}, \quad (\text{II.99})$$

on remarque que l'équation (II.98b) correspond au potentiel du champ appliqué plus celui d'un dipôle situé au centre de la sphère. Par identification,

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_h a^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h} \mathbf{E}_0, \quad (\text{II.100})$$

puis en reprenant (II.96), on en déduit la polarisabilité :

$$\alpha_p = 3V \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h} \quad (\text{II.101})$$

où  $V = \frac{4}{3}\pi a^3$  est le volume de la particule. Ce résultat, obtenu pour un champ externe statique, peut s'étendre aux situations quasi-statiques, c'est-à-dire lorsque  $a \ll \lambda$ . Dans ce cas, les permittivités  $\varepsilon_p$  et  $\varepsilon_h$  intervenant dans les calculs sont des fonctions de la fréquence  $\omega$  du champ excitateur.

### II.3.2 Résonance plasmonique d'une nanoparticule

Pour des milieux sans pertes, l'expression obtenue pour la polarisabilité montre que la réponse de la nanoparticule peut être particulièrement intense si l'on envoie une onde de longueur d'onde  $\lambda_{\text{res}}$  pour laquelle  $\varepsilon_p(\lambda_{\text{res}}) = -2\varepsilon_h(\lambda_{\text{res}})$  : la polarisabilité diverge, indiquant que la moindre sollicitation électrique à cette fréquence polarise fortement la nanoparticule. Cette situation correspond à un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon localisé [100]. Le terme « plasmon » fait référence à l'oscillation collective du gaz d'électrons libres du métal de la particule sous l'effet d'un champ électrique périodique, phénomène qui se produit aussi dans les plasmas.

Pour des matériaux constitutifs dont l'absorption ne varie pas trop fortement avec la longueur d'onde et reste faible, la condition de résonance devient

$$\frac{\text{Re}(\varepsilon_p)}{\text{Re}(\varepsilon_h)} \Big|_{\lambda_{\text{res}}} = -2, \quad (\text{II.102})$$

ce qui signifie que les permittivités doivent être de signes opposés. Les deux milieux en présence doivent donc être diélectrique pour l'un, métallique pour l'autre.

Nous avons représenté sur la figure II.11 les parties réelle et imaginaire de  $\alpha$  pour le cas d'une particule sphérique d'or immergée dans de l'eau ( $n_{\text{eau}} \approx 1,33$ ). La résonance plasmon a lieu à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{res}} = 520$  nm en accord avec (II.102). Nous rappelons que la description que nous avons faite de la résonance plasmon d'une particule n'est valable que dans le régime quasi-statique, lorsque la particule est beaucoup plus petite que la longueur d'onde (le critère communément admis est de ne pas dépasser  $\lambda/10$ , ce qui correspond à environ 30 nm). Dans ce régime, la position de la résonance plasmon reste centrée sur 520 nm.

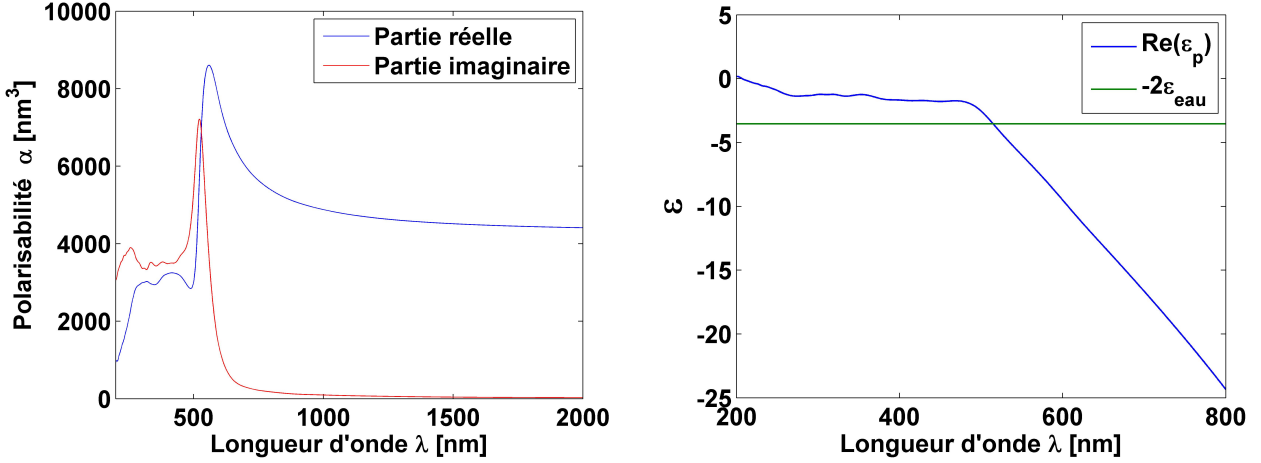


FIGURE II.11 – [Gauche] Parties réelle et imaginaire de la polarisabilité. [Droite] Permittivités réelles de la nanoparticule d'or et de l'eau (multipliée par le facteur  $-2$ ). L'intersection des deux courbes donne la longueur d'onde de résonance de la nanoparticule, valant ici 520 nm.

### II.3.3 Effets de taille finie sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or

Dans le cadre de nos travaux, les nanoparticules que nous utilisons sont composées d'or, et leurs propriétés optiques diffèrent de l'or massif. En effet, dans le milieu massif, les électrons libres, mis en mouvement par l'action d'un champ électrique, subissent des collisions avec le réseau cristallin avec un certain taux  $\gamma_0$ . À ce taux moyen de collisions est associée une distance moyenne  $L$  sur laquelle l'électron se propage en ligne droite : le libre parcours moyen. L'expression de celui-ci fait intervenir la vitesse de Fermi  $v_F$ ,

$$L = \frac{v_F}{\gamma_0}. \quad (\text{II.103})$$

Pour l'or, la vitesse de Fermi vaut  $1,4 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$  et le taux de collision  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  [101]. Le libre parcours moyen est donc de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Il n'est donc pas surprenant que, pour des particules ayant un diamètre de cet ordre, leur taille influe sur la dynamique des électrons et donc sur leurs propriétés optiques.

Pour des objets à l'échelle nanométrique, les phénomènes de surface deviennent importants, voire prépondérants, devant les phénomènes de volume. Les électrons, ne pouvant s'échapper du métal, voient la surface de la nanoparticule comme un nouvel obstacle. Un second taux de collisions non négligeable entre les électrons et la surface de la nanoparticule  $\gamma_{\text{surf}}$  apparaît lorsque la taille de la nanoparticule est suffisamment réduite.

Comment prendre en compte cet effet ? La description des propriétés optiques de l'or massif par des modèles analytiques dans la gamme de longueurs d'onde [260 nm, 2066 nm] sur laquelle nous travaillons n'est pas aisée. Dans toutes nos analyses, nous utilisons donc des données expérimentales de référence, issues des travaux de Johnson et Christy [90] (figure II.12).

Particulièrement visible sur la partie imaginaire de la permittivité, deux domaines de longueur d'onde peuvent être isolés où l'origine physique des propriétés optiques diffère.

- Un premier domaine existe, de 260 nm à 600 nm, pour lequel la réponse électromagnétique des électrons liés domine. Elle correspond à des transitions optiques dites interbandes, car se

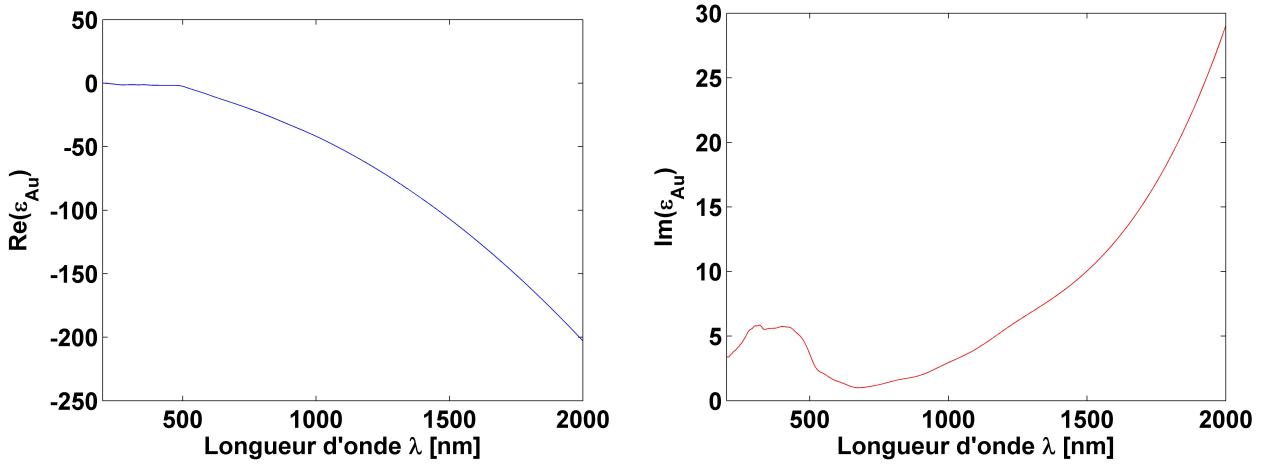


FIGURE II.12 – [Gauche] Parties réelle et [Droite] imaginaire de la permittivité de l’or massif issues des travaux de Johnson et Christy.

produisant entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette réponse reste compliquée à modéliser analytiquement de manière satisfaisante [102].

- Dans le domaine restant, ce sont au contraire les transitions intrabandes des électrons libres (au sein de la bande de conduction) qui prennent le dessus. Cela peut se vérifier en ajustant avec succès un modèle de Drude dans cette partie du spectre. Les paramètres extraits valent  $\hbar\omega_p = 8,9 \text{ eV}$ ,  $\hbar\gamma_0 = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  et  $\varepsilon_\infty = 8,4$ .

Les transitions interbandes sont considérées insensibles aux effets de taille finie, et seule la partie modélisée par le modèle de Drude est affectée. Pour décrire les propriétés de l’or sous forme de nanoparticules, l’idée est alors de partir des données de Johnson et Christy de l’or massif, et de remplacer le modèle de Drude massif par le modèle de Drude contenant l’ensemble des taux de collision  $\gamma = \gamma_0 + \gamma_{\text{surf}}$ .

$$\varepsilon_p = \varepsilon^{\text{JC}} - \varepsilon_{\text{massif}}^{\text{Drude}} + \varepsilon_{\text{NP}}^{\text{Drude}} \quad (\text{II.104})$$

$$= \varepsilon^{\text{JC}} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{II.105})$$

La détermination de  $\gamma_{\text{surf}}$  ou de son libre parcours moyen associé  $L_{\text{surf}} = v_F/\gamma_{\text{surf}}$  se fait expérimentalement, par ajustement sur la courbe d’absorbance d’une suspension de nanoparticules. L’interprétation des résultats nécessite cependant la connaissance préalable de la notion de section efficace, que nous abordons maintenant.

### II.3.4 Notion de section efficace

En électromagnétisme, la section efficace d’un objet désigne le degré d’interaction d’un objet avec un champ électromagnétique incident. Trois types de section efficace existent :

- La section efficace d’extinction  $\sigma_{\text{ext}}$ , liée à la quantité d’énergie perdue dans la direction du faisceau incident du fait de la présence de l’objet.
- La section efficace de diffusion  $\sigma_{\text{diff}}$ , liée à la quantité d’énergie diffusée par l’objet.
- La section efficace d’absorption  $\sigma_{\text{abs}}$ , liée à la quantité d’énergie absorbée par l’objet.

Si l’on suppose l’arrivée d’une onde plane d’éclairement  $I_0 = c\varepsilon_0 |\mathbf{E}_0|$  sur l’objet (voir figure II.13), la puissance  $\mathcal{P}$  perdue, diffusée ou absorbée s’écrit par définition, avec la section efficace correspondante,

$$\mathcal{P} = \sigma I_0. \quad (\text{II.106})$$

Les sections efficaces ont donc la dimension d’une surface. Elles expriment la quantité d’énergie « prélevée » à l’onde plane incidente par les différents processus de diffusion ou d’absorption. L’extinc-

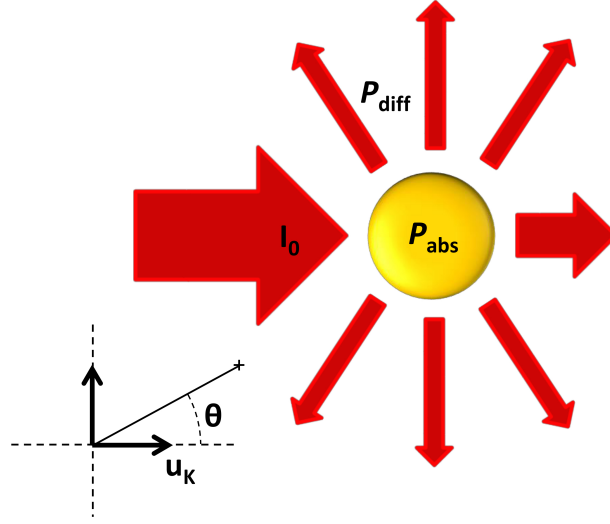


FIGURE II.13 – Schéma illustrant les processus d'absorption et de diffusion liés à la notion de section efficace.

tion désigne la combinaison de la diffusion et de l'absorption, ainsi

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{diff}} + \sigma_{\text{abs}}. \quad (\text{II.107})$$

L'étude du problème de la diffusion d'un objet quelconque permet d'établir, par simple utilisation de la conservation de l'énergie, le résultat suivant appelé « théorème optique » [103],

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{4\pi}{K^2} \text{Re}([\mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_K]_{\theta=0}), \quad (\text{II.108})$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion défini sur la Figure II.13 et  $\mathbf{X}$  est un terme très général appelé *amplitude de diffusion vectorielle*. Ce terme est construit à partir des éléments de la matrice de diffusion reliant le champ diffusé au champ incident (voir sa définition complète dans la référence [103]). L'ensemble  $[\mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_K]_{\theta=0}$  indique que la simple mesure de l'énergie reçue par un détecteur dans la direction de propagation de l'onde incidente suffit à déterminer  $\sigma_{\text{ext}}$ .

La réponse électromagnétique d'une sphère de rayon  $a$  très petite devant la longueur d'onde, c'est-à-dire pour  $Ka \ll 1$ , est essentiellement dipolaire. En assimilant la sphère à un dipôle idéal de polarisabilité  $\alpha_p$ , des expressions analytiques des sections efficaces de diffusion et d'absorption peuvent être déduites facilement de résultats électromagnétiques connus.

### Section efficace de diffusion

La puissance totale rayonnée  $\mathcal{P}_{\text{ray}}$  par un dipôle  $p(t) = |\mathbf{p}(t)|$  sur une période optique est donnée par la formule de Larmor :

$$\mathcal{P}_{\text{ray}} = \frac{1}{6\pi\epsilon_0 c^3} \langle \ddot{p}(t)^2 \rangle, \quad (\text{II.109})$$

où  $\langle \rangle$  désigne une moyenne temporelle et le double point la dérivée seconde par rapport au temps. On introduit la polarisabilité grâce à  $\mathbf{p}(t) = \epsilon_0 \alpha_p \mathbf{E}(t)$ . Le champ incident  $\mathbf{E}(t)$  étant une onde plane,

$$\ddot{\mathbf{E}}(t) = -\omega^2 \mathbf{E}(t). \quad (\text{II.110})$$

La puissance rayonnée devient

$$\mathcal{P}_{\text{ray}} = \epsilon_0 c \frac{\omega^4}{c^4} \frac{|\alpha_p|^2}{6\pi} \langle |\mathbf{E}(t)|^2 \rangle. \quad (\text{II.111})$$

L'éclairement incident peut s'écrire

$$I_0 = \epsilon_0 c \langle |\mathbf{E}(t)|^2 \rangle, \quad (\text{II.112})$$

et la section efficace de diffusion vaut alors

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{ray}}}{I_0} = \frac{K^4}{6\pi} |\alpha_p|^2 \quad (\text{II.113})$$

### Section efficace d'absorption

Le travail fourni par une charge sous l'action de la force de Coulomb  $q\mathbf{E}$  vaut  $q\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}$ . Le champ étant considéré statique, la puissance sur une période optique correspondante est donc

$$\mathcal{P} = \left\langle \mathbf{E} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right\rangle. \quad (\text{II.114})$$

En l'absence de dissipation, puisque le champ appliqué est périodique, le système {dipôle + champ} est identique à lui-même une période plus tard. Or, la force de Coulomb est une force conservative : les échanges d'énergie entre le champ et le dipôle se compensent donc exactement sur une période. Si ce n'est pas le cas, c'est-à-dire si la puissance moyenne calculée est non nulle, celle-ci ne peut correspondre qu'aux phénomènes de dissipation d'énergie. Ainsi, dans ce paragraphe,  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_{\text{abs}}$ .

En se servant des quantités dans le domaine complexe,

$$\mathcal{P}_{\text{abs}} = \left\langle \mathbf{E} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right\rangle \quad (\text{II.115})$$

$$= \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \mathbf{E}^* \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right] \quad (\text{II.116})$$

$$= \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}^* \cdot (-i\omega\epsilon_0\alpha_p\mathbf{E})] \quad (\text{II.117})$$

$$= \frac{1}{2} \epsilon_0\omega |\mathbf{E}|^2 \text{Re} [-i\alpha_p] \quad (\text{II.118})$$

$$= \frac{1}{2} \epsilon_0\omega |\mathbf{E}|^2 \text{Im}(\alpha_p). \quad (\text{II.119})$$

L'éclairement incident peut encore s'écrire en notation complexe :

$$I_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c |\mathbf{E}|^2. \quad (\text{II.120})$$

La section efficace d'absorption vaut donc

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{abs}}}{I_0} = K \cdot \text{Im}(\alpha_p). \quad (\text{II.121})$$

### Cas d'une particule sphérique

Nous pouvons maintenant utiliser l'expression de la polarisabilité d'une sphère (II.101) afin d'obtenir les résultats que nous recherchons,

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{8}{3} \pi a^2 (Ka)^4 \left| \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h} \right|^2 \quad (\text{II.122a})$$

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi a^2 (Ka) \cdot \text{Im} \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h} \right), \quad (\text{II.122b})$$

où l'on a mis en évidence la dépendance avec le facteur d'échelle  $Ka$ . Il est ainsi clair que le fait de se placer dans le régime quasi-statique,  $Ka \ll 1$ , implique que l'absorption prenne le pas sur la diffusion,  $\sigma_{\text{diff}} \ll \sigma_{\text{abs}}$ . Nous nous trouverons toujours dans ce régime dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire.

## II.4 Homogénéisation, milieux effectifs et lois de mélange

Dans cette partie, nous abordons une problématique majeure du domaine des métamatériaux, et même plus généralement des nanocomposites pour l'optique : celle liée aux milieux effectifs. Si l'on se donne un matériau hétérogène, est-il possible de construire les propriétés optiques d'un matériau homogène fictif dans lequel la lumière se propage de manière analogue au matériau de départ ?

Si la réponse est oui, il convient de se poser la question de savoir à quelles conditions cela est possible, et comment établir ces propriétés. C'est ce que nous appellerons « homogénéiser un matériau ».

C'est concrètement ce qu'il se passe lorsque la lumière traverse un matériau dont la structuration est limitée à des échelles beaucoup plus petites que la longueur d'onde : la lumière ne perçoit alors qu'un milieu « effectif », homogénéisé.

En réalité, cette question de l'homogénéisation n'est pas spécifique au domaine des métamatériaux, mais est plus générale en électromagnétisme : tout matériau est constitué d'atomes et de molécules, séparés par du vide ; il existe donc toujours une échelle où un milieu donné devient hétérogène. Nous commencerons donc par établir le lien existant entre la réponse atomique et la réponse macroscopique d'un matériau massif (relation de Clausius-Mossotti).

Dans un second temps, nous nous intéresserons à la loi de mélange de Maxwell-Garnett, qui donne les propriétés optiques effectives d'un matériau composite formé d'inclusions sphériques dans une matrice-hôte continue.

### II.4.1 Homogénéisation d'un matériau massif : relation de Clausius-Mossotti

La propagation d'une onde électromagnétique au travers d'un matériau massif est un phénomène complexe d'un point de vue microscopique. L'onde incidente se propage majoritairement dans le vide, mais elle vient aussi frapper les atomes du matériau. Ces derniers se polarisent, et chacun de ces dipôles induits diffuse des ondes secondaires dans toutes les directions. L'onde globale qui se propage dans la structure résulte donc des interférences entre l'onde incidente et l'infinité des ondes diffusées par les atomes du matériau. Cette description, juste mais complexe, doit pourtant aboutir au résultat simple déjà énoncé en II.2.1.1 : à l'échelle macroscopique, la propagation de la lumière dans un milieu se fait sous la forme d'un rayon lumineux. Sa vitesse (de phase) se décrit à l'aide d'un indice de réfraction macroscopique.

Puisqu'il est possible de décrire le même phénomène à deux échelles différentes, une relation de passage existe entre la réponse microscopique, la polarisabilité atomique ou moléculaire  $\alpha$ , et la réponse macroscopique, la permittivité  $\varepsilon_m$ . Cette relation est appelée relation de Clausius-Mossotti.

Nous cherchons donc à calculer la permittivité  $\varepsilon_m$  d'un milieu à partir de la polarisabilité  $\alpha$  de ses constituants (atomes ou molécules). Une première étape consiste à relier les grandeurs macroscopiques et microscopiques au travers de leurs définitions.

Chaque dipôle microscopique (atomique ou moléculaire) va répondre au champ local  $\mathbf{E}_{\text{loc}}$  qu'il perçoit,

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}}. \quad (\text{II.123})$$

D'autre part, le vecteur polarisation  $\mathbf{P}$  est défini comme étant le moment dipolaire par unité de volume. Pour un milieu uniforme, on a simplement

$$\mathbf{P} = n_a \mathbf{p}, \quad (\text{II.124})$$

avec  $n_a$  la densité du matériau en dipôles microscopiques.

Enfin, la polarisation macroscopique est directement proportionnelle au champ macroscopique,

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_m - 1) \mathbf{E}. \quad (\text{II.125})$$

On obtient donc une première relation :

$$(\varepsilon_m - 1) \mathbf{E} = n_a \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}}. \quad (\text{II.126})$$

La seconde étape, plus délicate, consiste à relier directement le champ électrique local  $\mathbf{E}_{\text{loc}}$  au champ macroscopique  $\mathbf{E}$ . On l'écrit comme la superposition de quatre contributions (voir figure II.14),

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (\text{II.127})$$

**Champ  $\mathbf{E}_0$  :** Il s'agit simplement du champ externe appliqué par l'opérateur au matériau.

**Champ  $\mathbf{E}_1$  :** Le champ  $\mathbf{E}_1$  est le champ de dépolarisation, dû aux charges de polarisation accumulées sur la surface du diélectrique. L'ensemble de ces deux premiers champs constitue le champ électrique macroscopique  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$ .



On cherche ensuite à calculer le champ exercé par tous les autres dipôles du matériau sur celui que l'on considère. On sépare pour cela la contribution des dipôles lointains et celle des plus proches voisins. Pour cela, on délimite une cavité sphérique fictive, dite cavité de Lorentz, qui isole le dipôle d'intérêt et ses plus proches voisins du reste du matériau. Les charges de polarisation à la surface de cette cavité traduisent alors les effets des dipôles lointains.

**Champ  $\mathbf{E}_2$  :** Le champ  $\mathbf{E}_2$  correspond au champ de dépolarisation de la cavité de Lorentz et vaut  $\mathbf{E}_2 = \mathbf{P}/3\epsilon_0$ .

**Champ  $\mathbf{E}_3$  :** Cette dernière contribution correspond au champ total créé par les dipôles contenus dans la cavité de Lorentz. Elle est la seule à dépendre des paramètres structuraux du matériau. Dans le cas d'une maille cristalline cubique à faces centrées, cette contribution est nulle. Elle l'est aussi en moyenne pour un arrangement aléatoire (matériau amorphe), mais les fluctuations de position peuvent jouer un rôle important [83].

Le champ local s'écrit donc finalement en configuration cubique :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{II.128})$$

$$= \left(1 + \frac{\epsilon_m - 1}{3}\right) \mathbf{E} \quad (\text{II.129})$$

En combinant (II.126) et (II.129), on obtient la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \frac{n_a \alpha}{3} \quad (\text{II.130})$$

où  $n_a$  désigne la densité en dipôles microscopiques du matériau.

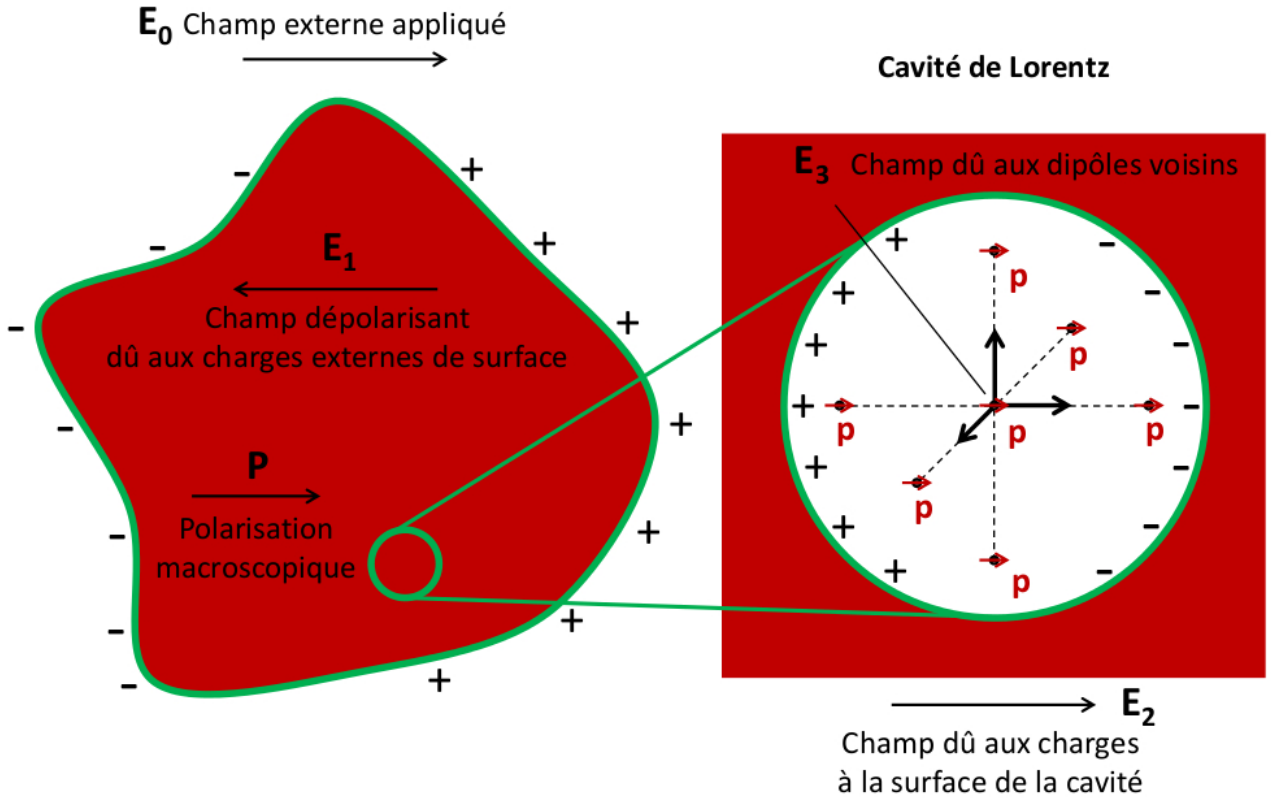


FIGURE II.14 – Schéma présentant les quatre contributions de champ au champ local s'appliquant au niveau d'un atome ainsi que la cavité de Lorentz.

### II.4.2 Inclusions sphériques diluées dans une matrice hôte : loi de Maxwell-Garnett

Nous cherchons maintenant à homogénéiser le milieu hétérogène constitué d'inclusions d'or réparties aléatoirement dans une matrice hôte. On peut remarquer qu'une telle structure est analogue à la structure atomique pour laquelle nous avons établi la relation de Clausius-Mossotti : les nanoparticules d'or, dont le diamètre est petit devant la longueur d'onde, se comportent comme des « macro-atomes » de polarisabilité  $\alpha_p$  calculée en (II.96). Elles sont cependant elles-mêmes constituées d'un nombre suffisamment important d'atomes d'or pour être considérées comme un milieu homogène de permittivité relative  $\varepsilon_p$  (incluant éventuellement un effet de correction de taille, voir section II.3.3). Un tel matériau présente donc une structuration supplémentaire par rapport à un matériau plus conventionnel. L'utilisation de la relation de Clausius-Mossotti à cette échelle mésoscopique débouche sur la loi de mélange de Maxwell-Garnett [104].

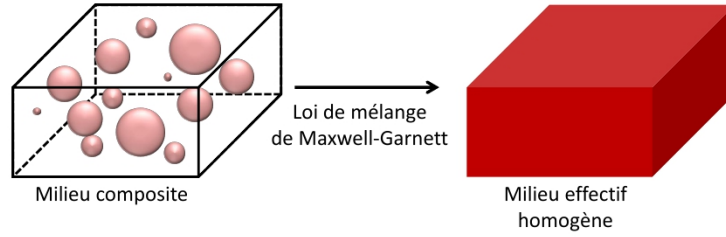


FIGURE II.15 – La loi de mélange de Maxwell-Garnett permet de décrire certains milieux composites comme un milieu homogène possédant des propriétés optiques effectives.

En notant  $\varepsilon_{\text{eff}}$  la permittivité relative que l'on cherche et  $\varepsilon_h$  celle du milieu-hôte, la transposition de la relation de Clausius-Mossotti aux inclusions de nanoparticules donne

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_h} = \frac{n_p \alpha_p}{3}, \quad (\text{II.131})$$

avec  $n_p$  la densité en nanoparticules.

En isolant  $\varepsilon_{\text{eff}}$  et en substituant l'expression (II.96) de  $\alpha_p$ , on obtient

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_h + 3f\varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_p - \varepsilon_h)}, \quad (\text{II.132})$$

où  $f = n_p V$  désigne la fraction volumique en nanoparticules du milieu.

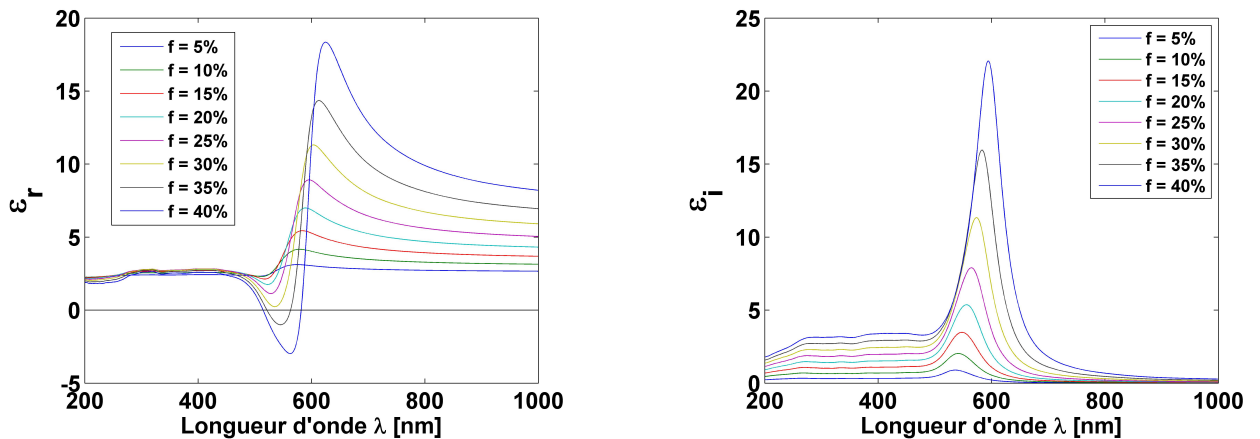


FIGURE II.16 – [Gauche] Parties réelle et [Droite] imaginaire de la permittivité effective prédite par la loi de Maxwell-Garnett pour différentes valeurs de fraction volumique en inclusions  $f$ . Les propriétés optiques des inclusions correspondent à l'or confiné ( $L_{\text{surf}} = 10, 2\text{nm}$ ). Le milieu hôte possède un indice de réfraction constant égal à 1,5.

La figure II.16 présente les courbes théoriques que l'on peut obtenir par la loi de mélange de Maxwell-Garnett pour des inclusions d'or dans un milieu d'indice 1,5. On retrouve le comportement

de résonance des nanoparticules que nous avons décrit à la section II.3.2 dans les propriétés optiques du milieu effectif. Un pic de résonance apparaît à  $\lambda = 536$  nm, accompagné d'une variation rapide de la partie réelle de la permittivité effective. Lorsque la fraction volumique augmente, l'amplitude de la résonance augmente et se décale modestement vers le rouge. Remarquons que la partie imaginaire de la permittivité effective présente un plateau dans l'ultraviolet, dont la hauteur est proportionnelle à la fraction volumique : en comparant ces plateaux avec des données expérimentales, nous avons donc un moyen d'estimer la fraction volumique d'un échantillon par une approche optique. Un autre point intéressant est le changement de signe de la partie réelle de la permittivité à partir d'une certaine fraction volumique : bien que la théorie de Maxwell-Garnett ne soit pas valable à haute fraction volumique (cf ci-après), elle laisse entrevoir la possibilité d'un changement de comportement optique du milieu effectif. Nous reviendrons sur cette particularité lors des études ellipsométriques du chapitre 5.

Enfin, nous ne devons retenir que l'aspect qualitatif des courbes présentées sur la figure II.16 car les amplitudes et longueurs d'onde sont influencées par les propriétés optiques de la matrice.

### Domaine de validité.

La théorie de Maxwell-Garnett, basée sur celle de Clausius-Mossotti, présente les mêmes limitations que cette dernière :

- Elle n'est valable qu'en régime quasi-statique, c'est-à-dire pour des longueurs d'onde très grandes devant le diamètre  $D$  des nanoparticules (typiquement  $D < \lambda/10$ ).
- Les distances inter-particules doivent être grandes devant le diamètre des nanoparticules, de manière à éviter les interactions multipolaires. Le milieu doit donc être dilué.
- Les interactions d'une particule avec ses plus proches voisins doivent se compenser, ce qui se produit dans un arrangement cubique ou en moyenne dans un milieu désordonné et annule le terme  $E_3$  (équation (II.127)).

### II.4.3 Loi de mélange pour les milieux concentrés

De nombreux travaux ont été effectués afin d'étendre le domaine de validité de la loi de Maxwell-Garnett à de plus hautes fractions volumiques. Les travaux de Bergman [105] ont par exemple consisté à exprimer la permittivité effective d'un mélange binaire d'une manière très générale, à l'aide d'une intégrale, en séparant les échelles macroscopique et microscopique. Les détails microscopiques sont alors décrits par une fonction géométrique caractéristique, aussi appelée fonction de densité spectrale. Des travaux ultérieurs se sont alors attachés à calculer cette densité spectrale pour différents systèmes composites [106, 107] et à comparer les résultats obtenus aux expériences [108, 109]. D'autres contributions ont cherché à tenir compte explicitement des couplages électromagnétiques, en se servant de la fonction de corrélation de paires pour donner le détail de la structure microscopique des milieux composites [110, 111]. En conclusion, les efforts fournis peuvent permettre d'étendre la validité de Maxwell-Garnett à de plus hautes fractions volumiques, mais au prix de descriptions théoriques parfois complexes lourdes à mettre en œuvre.

Lorsque les deux phases en présence coexistent en proportions comparables, la situation se simplifie à nouveau. En effet, la théorie de Maxwell-Garnett décrit les propriétés optiques effectives d'un milieu composite constitué de deux phases dont les rôles ne sont pas symétriques : l'une des phases est considérée comme un milieu-hôte et contient des inclusions de la seconde phase. Cette distinction n'a plus lieu d'être ici et on peut la remplacer par la théorie de Bruggeman [112], qui traite de manière symétrique les deux phases. Les propriétés optiques effectives sont alors obtenues à partir de l'équation

$$(1 - f) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (\text{II.133})$$

où les indices 1 et 2 font référence aux deux phases en présence et  $f$  à la fraction volumique du milieu 2. La théorie de Bruggeman ne constitue pas une extension de celle de Maxwell-Garnett, du fait de leurs hypothèses respectives sur le rôle des phases en présence [113].

#### II.4.4 Homogénéisation d'une structure lamellaire plane infinie

Nous nous intéressons maintenant à l'homogénéisation d'un autre type de structure : les milieux lamellaires plans infinis. Cette démarche nous sera utile afin d'étudier un dernier type de système dans ce manuscrit (chapitre 6), constitué d'un copolymère dibloc formant des lamelles chargées en nanoparticules d'or.

L'homogénéisation d'un milieu stratifié dont les couches constitutives sont très fines devant la longueur d'onde est une démarche assez répandue dans la littérature. Elle peut être trouvée par exemple dans [84]. N'ayant pas vraiment de dénomination bien établie, nous baptiserons ce modèle le modèle des lamelles infiniment fines (LIF) dans ce manuscrit.

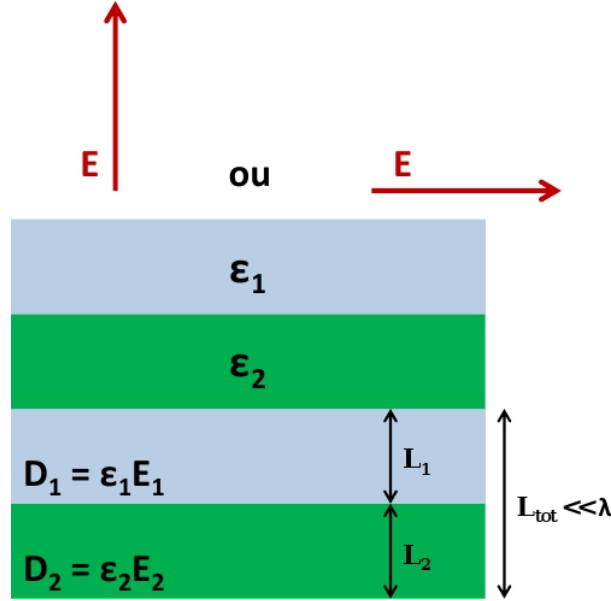


FIGURE II.17 – Schéma de la structure stratifiée excitée par un champ statique parallèle ou perpendiculaire aux couches.

On considère donc une structure stratifiée infinie constituée de deux types de couches alternés, notés 1 et 2, sur laquelle est appliqué un champ électrique statique, voir figure II.17. Ce champ statique joue le rôle d'une onde électromagnétique, si l'on fait tendre la longueur d'onde vers l'infini ou l'épaisseur des couches vers zéro, ce qui justifie le nom du modèle. Les épaisseurs des couches seront notées  $L_1$  et  $L_2$ . Cette structure étant anisotrope, les propriétés effectives du milieu homogène équivalent le seront aussi. Nous distinguons le cas d'un champ électrique établi parallèlement aux couches du cas perpendiculaire. Homogénéiser le matériau revient à en trouver la relation constitutive, c'est-à-dire déterminer la permittivité effective  $\overline{\epsilon}_{\text{eff}}$  qui lie les champs moyens  $\langle \mathbf{D} \rangle$  et  $\langle \mathbf{E} \rangle$  régnant dans la structure,

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \overline{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E} \rangle, \quad (\text{II.134})$$

où les moyennes sont des moyennes spatiales. Au sein de chaque couche, les champs en présence obéissent toujours aux relations

$$\mathbf{D}_1 = \epsilon_1 \mathbf{E}_1, \quad (\text{II.135a})$$

$$\mathbf{D}_2 = \epsilon_2 \mathbf{E}_2. \quad (\text{II.135b})$$

##### Champ électrique appliqué $E$ parallèle aux couches.

Ce champ est homogène dans toute la structure car les conditions aux interfaces imposent que la composante tangentielle du champ soit continue. Ainsi,

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_2 = \mathbf{E} = \langle \mathbf{E} \rangle. \quad (\text{II.136})$$

En posant  $x = \frac{L_1}{L_1 + L_2}$ , la moyenne spatiale du déplacement électrique s'exprime

$$\langle \mathbf{D} \rangle = x \mathbf{D}_1 + (1 - x) \mathbf{D}_2 = x \epsilon_1 \mathbf{E}_1 + (1 - x) \epsilon_2 \mathbf{E}_2 = (x \epsilon_1 + (1 - x) \epsilon_2) \langle \mathbf{E} \rangle. \quad (\text{II.137})$$

En identifiant (II.134) avec la relation précédente, on en tire l'expression de la permittivité effective dans le cas parallèle  $\varepsilon_{\text{LIF}, o}$ ,

$$\varepsilon_{\text{LIF}, o} = x\varepsilon_1 + (1 - x)\varepsilon_2 \quad (\text{II.138})$$

### Champ électrique appliqué $E$ perpendiculaire aux couches.

Cette fois-ci, c'est le champ de déplacement qui est homogène dans toute la structure, car les conditions aux interfaces imposent que la composante normale de  $\mathbf{D}$  soit continue. Ainsi,

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2 = \mathbf{D} = \langle \mathbf{D} \rangle. \quad (\text{II.139})$$

La moyenne spatiale du champ électrique s'écrit

$$\langle \mathbf{E} \rangle = xE_1 + (1 - x)E_2 = \frac{x}{\varepsilon_1} \mathbf{D}_1 + \frac{1 - x}{\varepsilon_2} \mathbf{D}_2 = \left( \frac{x}{\varepsilon_1} + \frac{1 - x}{\varepsilon_2} \right) \langle \mathbf{D} \rangle. \quad (\text{II.140})$$

En identifiant (II.134) avec la relation précédente, on en tire l'expression de la permittivité effective dans le cas perpendiculaire  $\varepsilon_{\text{LIF}, e}$ ,

$$\varepsilon_{\text{LIF}, e}^{-1} = x\varepsilon_1^{-1} + (1 - x)\varepsilon_2^{-1} \quad (\text{II.141})$$

Les formules (II.138) et (II.141) expriment ainsi les relations entre les propriétés effectives anisotropes d'un milieu LIF et celles de ses constituants.

### Domaine de validité.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Les champs à l'intérieur des différentes couches doivent être homogènes pour pouvoir être moyennés sur un ensemble de couches. Le rapport de l'épaisseur d'une bicouche  $L_{\text{tot}}$  sur la longueur d'onde,  $L_{\text{tot}}/\lambda$ , doit être très inférieur à 1. Cette condition correspond au régime quasi-statique.
- La structure stratifiée est d'extension spatiale infinie. Le modèle ne décrit que ce qui se passe à l'intérieur du milieu stratifié, il ne prend pas en compte l'arrivée d'une onde plane depuis un autre milieu. La réflexion d'une onde plane sur le milieu stratifié peut différer de celle pouvant se produire sur le milieu effectif anisotrope obtenu par le modèle LIF.

## II.5 Effets de substrat

Dans le cadre de la description des milieux effectifs ou des propriétés de polarisation d'inclusions, nous avons toujours traité des situations d'électromagnétisme où le milieu hôte était d'extension spatiale infinie. En pratique, tout milieu matériel reste évidemment limité, et la présence de cette limite est susceptible de modifier la réponse de la structure étudiée.

Prenons l'exemple d'une charge ponctuelle  $q$  que l'on approche d'une interface entre deux milieux semi-infinis, l'un hôte et l'autre substrat, de permittivité relative respective  $\varepsilon_h$  et  $\varepsilon_s$ . La charge sera plongée dans le milieu hôte. Cette charge crée autour d'elle un champ électrique radial

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_h} \frac{q}{r^2} \mathbf{u}_r, \quad (\text{II.142})$$

où  $\mathbf{r}$  désigne le vecteur position où le champ est évalué, la charge étant à l'origine. Ce champ n'est cependant pas le seul présent. En effet, la présence d'une discontinuité de la permittivité – l'interface entre les deux milieux – permet l'apparition d'une densité surfacique de charges de polarisation qui va créer son propre champ électrique. Cependant, une méthode commode permet de trouver simplement l'expression de ce nouveau champ : la méthode des charges images.

### II.5.1 Méthode des charges images

Nous cherchons à décrire la distribution des champs électromagnétiques dans le milieu hôte en présence de la charge et de conditions aux limites spécifiques à l'interface hôte-substrat. La méthode des charges images consiste à se placer dans une situation fictive où l'interface n'existe plus, et à trouver une distribution particulière de charges *dans tout l'espace* qui permet de reproduire les conditions aux limites de la situation réelle. Dans le cas qui nous intéresse, une seule charge ponctuelle, de charge

$$q' = q \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{\varepsilon_s + \varepsilon_h} \right), \quad (\text{II.143})$$

placée symétriquement par rapport à l'interface recrée les bonnes conditions aux limites. Le champ régnant dans le milieu hôte est donc la somme des champs créés par  $q$  et  $q'$ .

En particulier, la charge  $q$  se retrouve ainsi plongée dans le champ créé par sa charge image. Un dipôle permanent  $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$  subira le même type d'effet provenant de son image  $\mathbf{p}' = q'\mathbf{r}'$ . Le cas d'un dipôle induit devient plus complexe, puisque l'amplitude de la réponse dipolaire est proportionnelle au champ existant à sa position  $\mathbf{E}_{\text{loc}}$ ,  $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}}$ . Une rétroaction s'établit alors, la présence du dipôle créant un dipôle image qui va modifier le champ et donc le dipôle d'origine. Du fait de ce couplage, tout se passe comme si la polarisabilité  $\alpha$  du dipôle était modifiée. Dans le cas de nanoparticules très petites devant la longueur d'onde, présentant une réponse dipolaire, les propriétés de résonance sont ainsi susceptibles de varier près d'une interface.

### II.5.2 Expression de la polarisabilité de nanoparticules proches d'une interface

La réponse d'une nanoparticule proche d'une interface est anisotrope pour des raisons de symétrie. Les cas d'une excitation parallèle et normale à l'interface doivent être distingués. La polarisabilité scalaire  $\alpha_p$  d'une nanoparticule isolée devient le tenseur

$$\overline{\overline{\alpha_p}} = \begin{pmatrix} \alpha_p^{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_p^{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_p^{\perp} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.144})$$

Les auteurs de la référence [114] calculent les expressions de  $\alpha_p^{\parallel}$  et  $\alpha_p^{\perp}$  en considérant le couplage entre la nanoparticule 1, et son image 2. Chacune des nanoparticules répond au champ électrique local présent en son centre, respectivement  $\mathbf{E}_{\text{loc},1}$  et  $\mathbf{E}_{\text{loc},2}$ . Leur moment dipolaire est obtenu en multipliant ces champs par les polarisabilités adéquates :

$$\begin{cases} \mathbf{p}_1 = \varepsilon_0 \alpha_1 \mathbf{E}_{\text{loc},1} \\ \mathbf{p}_2 = \varepsilon_0 \alpha_2 \mathbf{E}_{\text{loc},2} \end{cases} \quad (\text{II.145})$$

Le champ local résulte de la combinaison du champ exciteur  $\mathbf{E}_0$  et du champ créé par le dipôle de la nanoparticule voisine.

$$\begin{cases} \mathbf{p}_1 = \varepsilon_0 \alpha_1 (\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{\text{dip},2}) \\ \mathbf{p}_2 = \varepsilon_0 \alpha_2 (\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{\text{dip},1}) \end{cases} \quad (\text{II.146})$$

On écrit alors l'expression du champ dipolaire en fonction du moment dipolaire qui lui donne naissance :

$$\mathbf{E}_{\text{dip}, 1/2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left( 3\mathbf{r} \frac{\mathbf{p}_{1/2} \cdot \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{p}_{1/2}}{r^3} \right). \quad (\text{II.147})$$

En substituant cette expression dans le système d'équations (II.146), on constate qu'il s'agit d'un système d'équations auto-consistantes couplées. Les auteurs traitent alors ce système au premier ordre d'interaction. En identifiant le système obtenu aux équations

$$\mathbf{p}^{\parallel} = \varepsilon_0 \alpha_p^{\parallel} \mathbf{E}_0 \quad (\text{II.148})$$

et

$$\mathbf{p}^{\perp} = \varepsilon_0 \alpha_p^{\perp} \mathbf{E}_0, \quad (\text{II.149})$$

ils en tirent les expressions des polarisabilités effectives de l'ensemble {nanoparticule; charges de surface} sous la forme

$$\alpha_p^{\parallel,\perp} = \frac{V(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + L_{\parallel,\perp}(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}, \quad (\text{II.150})$$

où  $\varepsilon_p$  et  $\varepsilon_m$  désignent les permittivités de la nanoparticule et du milieu hôte, et  $L_{\parallel,\perp}$  sont des coefficients appelés coefficients de dépolarisation. Ces derniers s'écrivent

$$L_{\parallel} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{1}{8} \left( \frac{R}{d} \right)^3 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_m}{\varepsilon_s + \varepsilon_m} \right] \quad (\text{II.151})$$

et

$$L_{\perp} = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{R}{d} \right)^3 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_m}{\varepsilon_s + \varepsilon_m} \right] \quad (\text{II.152})$$

À partir des polarisabilités  $\alpha_p^{\parallel,\perp}$  et de l'expression de la section efficace d'absorption pour une sphère (II.121), on peut déduire la section efficace d'absorption pour une sphère couplée à une interface,

$$\sigma_{\text{abs}}^{\parallel,\perp} = K \cdot \text{Im}(\alpha_p^{\parallel,\perp}) \quad (\text{II.153})$$

### Multipôles d'ordre supérieur

Lorsque les particules se rapprochent du substrat, avec des distances entre leur surface et l'interface qui deviennent inférieures à leur rayon, les multipôles d'ordre supérieur peuvent jouer un rôle de plus en plus important et influencent la réponse des nanoparticules. Les travaux de Bedeaux et Vlieger [115] étudient en profondeur les propriétés optiques de surfaces structurées. Les propriétés de films discontinus métalliques sont ainsi discutées en fonction de différents paramètres structuraux, comme le taux de couverture des surfaces, la forme des inclusions mais aussi la distance de ces inclusions au substrat. Les auteurs cherchent à calculer la réponse électromagnétique de ces surfaces, et passent par des calculs de polarisabilité analogues à ceux déjà présentés. Ils vont néanmoins plus loin en calculant les polarisabilités quadrupolaires de ces systèmes. Pour cela, ils partent de la polarisabilité avec sa dépendance spatiale  $\alpha(\mathbf{r}, \omega)$  et la développent en série par rapport à  $\mathbf{r}$ . Ils finissent alors par obtenir, après des calculs élaborés, les coefficients de dépolarisation correspondant à leurs expressions plus générales.

Une autre approche est celle empruntée par exemple par Lermé *et coll.* [116]. Ils mènent une étude sur les effets de la proximité d'un substrat diélectrique par le biais de calculs issus de la théorie de Mie. Les auteurs sont ainsi capables de prendre en compte les effets multipolaires en incluant dans le calcul les termes supérieurs de ce type de développement.

## II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par rappeler les notions de base du domaine de l'électromagnétisme dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Nous avons décrit la propagation de la lumière dans un milieu homogène, faisant appel à la notion d'indice optique, et présenté plusieurs modèles prédisant la dispersion de milieux diélectriques et métalliques. Nous nous sommes penchés plus en détail sur les milieux stratifiés et la description de leur réponse électromagnétique, prérequis nécessaire aux analyses expérimentales par la technique d'ellipsométrie, présentée dans le prochain chapitre. Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés optiques individuelles de nanoparticules métalliques, qui constituent les briques de base des systèmes qui sont synthétisés et étudiés dans notre équipe. Nous avons introduit le concept de milieu effectif pour ces milieux composites qui peuvent être perçus dans certaines conditions comme homogènes par la lumière. Nous avons présenté plus précisément plusieurs lois d'homogénéisation (dont la loi de mélange de Maxwell-Garnett), pour des milieux contenant des inclusions ainsi que pour des structures lamellaires. Ces lois, applicables pour des matériaux tridimensionnels, peuvent se révéler insuffisantes dans le cas de structures composites bidimensionnelles : les effets de substrat peuvent influencer la réponse électromagnétique de tels milieux. Nous rappelons ainsi la théorie des dipôles image et son effet sur les propriétés de polarisabilité des nanoparticules.

Après avoir couvert l'ensemble de ces notions théoriques, le chapitre suivant présente les aspects pratiques de ces travaux de thèse, qui concernent la technique expérimentale d'ellipsométrie ainsi que les outils de simulation numérique.





# Chapitre III

## Outils expérimentaux et numériques

### Sommaire

<b>III.1 Ellipsométrie spectroscopique . . . . .</b>	<b>57</b>
III.1.1 Principe de l'ellipsométrie . . . . .	57
III.1.2 Ellipsométrie des milieux anisotropes . . . . .	58
III.1.3 Description de l'ellipsomètre . . . . .	59
III.1.4 La représentation de Jones . . . . .	61
III.1.5 La mesure en ellipsométrie à modulation de phase . . . . .	62
III.1.6 Phénomène de dépolarisation . . . . .	63
III.1.7 Modèle ellipsométrique et méthodologie d'extraction des paramètres optiques . . . . .	64
<b>III.2 Simulations numériques par la méthode des éléments finis . . . . .</b>	<b>67</b>
III.2.1 Méthode des éléments finis et méthode des différences finies temporelles (FDTD) . . . . .	68
III.2.2 Logiciel HFSS® . . . . .	69
<b>III.3 Conclusions . . . . .</b>	<b>72</b>

### III.1 Ellipsométrie spectroscopique

Dans cette partie, nous discuterons en détail de la technique d'ellipsométrie spectroscopique. Cette technique est en effet la méthode expérimentale au centre de toutes les études présentées dans ce manuscrit. À ce titre, elle sera utilisée afin de mesurer les propriétés optiques de tous nos systèmes. Nous présenterons dans un premier temps le principe de l'ellipsométrie dans les cas de mesures sur un matériau isotrope et anisotrope. Nous détaillerons ensuite les caractéristiques techniques du montage expérimental et la définition des grandeurs mesurées. Enfin, nous décrirons ce qu'est un modèle ellipsométrique, nécessaire pour pouvoir donner une interprétation aux mesures effectuées.

#### III.1.1 Principe de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est l'étude de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion (ou sa transmission) par un matériau. Lorsqu'une onde électromagnétique arrive sur un dioptré plan, on définit deux états de polarisation  $p$  et  $s$ , correspondant à un champ électrique polarisé rectilignement respectivement dans le plan d'incidence et orthogonal à celui-ci. Ces états sont aussi communément appelés TM et TE, pour « Transverse Magnétique » et « Transverse Électrique ». L'ellipsométrie consiste à mesurer le rapport  $\rho$  des coefficients de Fresnel (voir section II.2.1.2) en polarisation  $p$  et  $s$ ,

$$\rho_r = \frac{r_p}{r_s}, \quad \rho_t = \frac{t_p}{t_s}, \quad (\text{III.1})$$

respectivement en réflexion et en transmission.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'ai travaillé exclusivement à partir de mesures ellipsométriques en réflexion. L'indice  $r$  sera donc omis.

La lumière devant se réfléchir sur le matériau à analyser est préparée pour être polarisée rectilignement à  $45^\circ$  du plan d'incidence. Dans ces conditions, le rapport des champs incidents  $E_{p,0}$  et  $E_{s,0}$  vaut donc 1. On a ainsi

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_p}{E_{p,0}} \frac{E_{s,0}}{E_s} = \frac{E_p}{E_s}. \quad (\text{III.2})$$

Le rapport  $\rho$  caractérise directement la polarisation elliptique du faisceau suite à sa réflexion. On définit les angles ellipsométriques  $(\Psi, \Delta)$  tels que

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \left| \frac{E_p}{E_s} \right| e^{i(\varphi_p - \varphi_s)}. \quad (\text{III.3})$$

$\Psi$  donne l'inclinaison du demi-grand axe de l'ellipse, et  $\Delta$  le déphasage entre les composantes  $p$  et  $s$ . Ce sont généralement ces quantités qui sont utilisées en ellipsométrie. Cependant, dans ce mémoire, nous travaillerons avec les quantités  $(I_s, I_c)$ , reliées aux angles ellipsométriques par

$$I_s = \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad I_c = \sin 2\Psi \cos \Delta. \quad (\text{III.4})$$

Ce sont ces quantités, sur lesquelles nous reviendrons (section III.1.5), qui sont mesurées expérimentalement avec l'ellipsomètre Horiba Scientific que nous avons utilisé au CRPP.

### III.1.2 Ellipsométrie des milieux anisotropes

Au cours de ce travail de thèse, nous avons dû réaliser des mesures ellipsométriques sur des structures présentant une anisotropie structurale. Dans ces conditions, il est *a priori* nécessaire de recourir à l'ellipsométrie généralisée (à ne pas confondre avec la polarimétrie). Nous montrerons néanmoins que dans certains cas particuliers, on peut éviter ce protocole de mesure et en rester à une mesure en ellipsométrie classique (dont l'interprétation devra cependant être modifiée).

Supposons que le milieu à caractériser soit un milieu anisotrope uniaxe, ce qui sera le cas des matériaux anisotropes étudiés dans le cadre de cette thèse. Comme spécifié dans II.1.4, un tel milieu est décrit par un ellipsoïde des indices qui donne la valeur des indices perçus par les ondes ordinaire et extraordinaire. L'orientation de cet ellipsoïde des indices peut être absolument quelconque ; en particulier, elle peut être totalement indépendante de l'interface du matériau. Pour comprendre ce que subit une onde incidente lors de la réflexion au dioptre, il est donc nécessaire de décomposer son état de polarisation selon les axes propres du matériau, et non plus simplement selon  $p$  et  $s$  (voir figure III.1 gauche). De ce fait, une onde polarisée rectilignement  $p$  peut, suite à la réflexion, posséder une composante  $s$  : l'anisotropie du matériau permet un transfert de polarisation de  $p$  vers  $s$  et inversement. On rappelle que cela n'est pas possible avec un milieu isotrope : les coefficients de Fresnel agissent indépendamment sur les deux états de polarisation  $p$  et  $s$ .

Dans le cas général, le champ électrique réfléchi  $E_{rp}$  possède donc maintenant deux contributions. Une première contribution vient de la réflexion de la composante  $p$  du champ électrique incident  $E_{ip}$ . Une seconde vient du transfert de polarisation depuis la composante  $s$  du champ électrique incident  $E_{is}$ . La situation est évidemment analogue pour  $E_{rs}$ , et on exprime ces quatre contributions, à l'aide de quatre coefficients de réflexion  $r_{pp}$ ,  $r_{sp}$ ,  $r_{ps}$  et  $r_{ss}$ , par

$$E_{rp} = r_{pp}E_{ip} + r_{ps}E_{is}, \quad (\text{III.5a})$$

$$E_{rs} = r_{sp}E_{ip} + r_{ss}E_{is}. \quad (\text{III.5b})$$

L'ellipsométrie généralisée correspond alors à l'étude des trois rapports

$$\rho_{pp} = r_{pp}/r_{ss} = \tan \Psi_{pp} e^{i\Delta_{pp}}, \quad (\text{III.6a})$$

$$\rho_{ps} = r_{ps}/r_{ss} = \tan \Psi_{ps} e^{i\Delta_{ps}}, \quad (\text{III.6b})$$

$$\rho_{sp} = r_{sp}/r_{ss} = \tan \Psi_{sp} e^{i\Delta_{sp}}. \quad (\text{III.6c})$$

Expérimentalement, il devient nécessaire de réaliser des mesures en fonction de l'azimut de l'échantillon. De cette manière, l'orientation de l'axe optique et l'ensemble des propriétés optiques du matériau peuvent être retrouvés.

Le transfert de polarisation complique l'étude d'un milieu anisotrope, que ce soit en terme de mesures, plus nombreuses, ou en terme d'analyse des résultats. Cependant, il peut être évité dans le cas particulier où les axes propres du milieu anisotrope coïncident avec les directions privilégiées de l'ellipsométrie : le plan d'incidence (sans axe particulier) et sa normale. Dans ce cas de figure, les états de polarisation  $p$  et  $s$  sont déjà des états de polarisation propres du milieu. Ils ne se « mélangent » pas après réflexion (voir figure III.1 droite) ; il n'y a donc pas de transfert de polarisation et  $\rho_{ps} = \rho_{sp} = 0$ . Évidemment,  $\rho_{pp}$  ne peut pas être traité comme  $\rho$  dans la situation isotrope, car chaque polarisation voit un indice différent. Le traitement des données expérimentales reste donc spécifique, mais est allégé (cf chapitre 6).

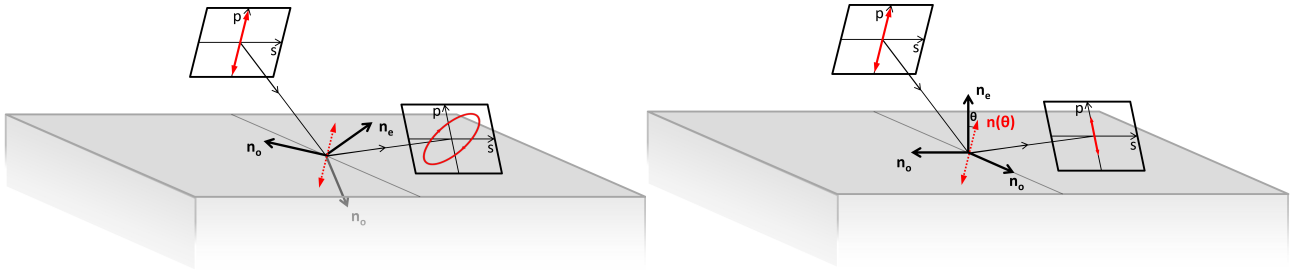


FIGURE III.1 – Illustrations de la réflexion d'une onde plane polarisée  $p$  sur un milieu anisotrope pour deux orientations de l'axe optique (une onde polarisée  $s$  donne des situations analogues). [Gauche] Cas d'une orientation quelconque : la polarisation  $p$  se décompose sur le système d'axes propres du matériau et contribue après réflexion aux deux états  $s$  et  $p$ . La polarisation devient elliptique. [Droite] Cas de l'axe optique normal au dioptré : l'onde perçoit simplement un milieu d'indice  $n(\theta)$  (formule (II.36)) et reste donc polarisée linéairement en  $p$  après réflexion. La polarisation  $s$  percevra un milieu d'indice  $n_o$ .

### III.1.3 Description de l'ellipsomètre

Lors de ce travail, toutes les mesures ellipsométriques ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL de chez Horiba Scientific. Cet ellipsomètre permet d'acquérir du signal sur la gamme de longueurs d'onde [260 nm, 2066 nm], pour des angles d'incidence compris entre 48° et 90°.

Émis par une lampe au xénon sur toute la gamme de longueurs d'onde (1) (voir figure III.2), le faisceau lumineux est dirigé vers le premier bras de l'ellipsomètre où il traverse un polariseur Rochon (2) qui le polarise rectilignement. Le faisceau se réfléchit sur l'échantillon (3) à un angle d'incidence déterminé par la position du premier bras. Le second bras recueille le faisceau réfléchi, dont l'état de polarisation a été modifié par la réflexion, en condition spéculaire. Le faisceau traverse alors un modulateur photoélastique (4), qui module l'état de polarisation de l'onde. Il atteint un second polariseur puis un monochromateur (5) qui renvoie la longueur d'onde choisie sur un détecteur (6) adapté. Un photomultiplicateur (non représenté) amplifie enfin le signal détecté.

En pratique, réaliser une mesure ellipsométrique standard est aisé. Il suffit pour cela de s'assurer que la surface de l'échantillon à analyser soit horizontale, et qu'elle se situe à la bonne hauteur. L'horizontalité est vérifiée grâce à un objectif et ajustée grâce à deux vis de réglage sur la platine servant de support. La platine dispose aussi d'une vis micrométrique qui permet d'en régler la hauteur. La hauteur idéale est obtenue en se servant du faisceau de l'ellipsomètre et en maximisant le signal réfléchi.

Voici quelques détails des caractéristiques techniques des éléments ci-dessus :

- Lampe au xénon : La lampe au xénon émet dans toute la gamme spectrale [190 nm, 2100 nm].
- Monochromateur : Le monochromateur comporte trois réseaux de diffraction afin de couvrir tout le spectre de mesure.
- Platine motorisée : La platine XY est motorisée et permet des déplacements sur 20 centimètres de course. Le pas minimal est de 15  $\mu\text{m}$ .
- Détecteurs : Un premier détecteur couvre la gamme UV, lumière visible et proche infrarouge, de 260 nm à 869 nm. Un second détecteur prend ensuite le relais sur la gamme infrarouge

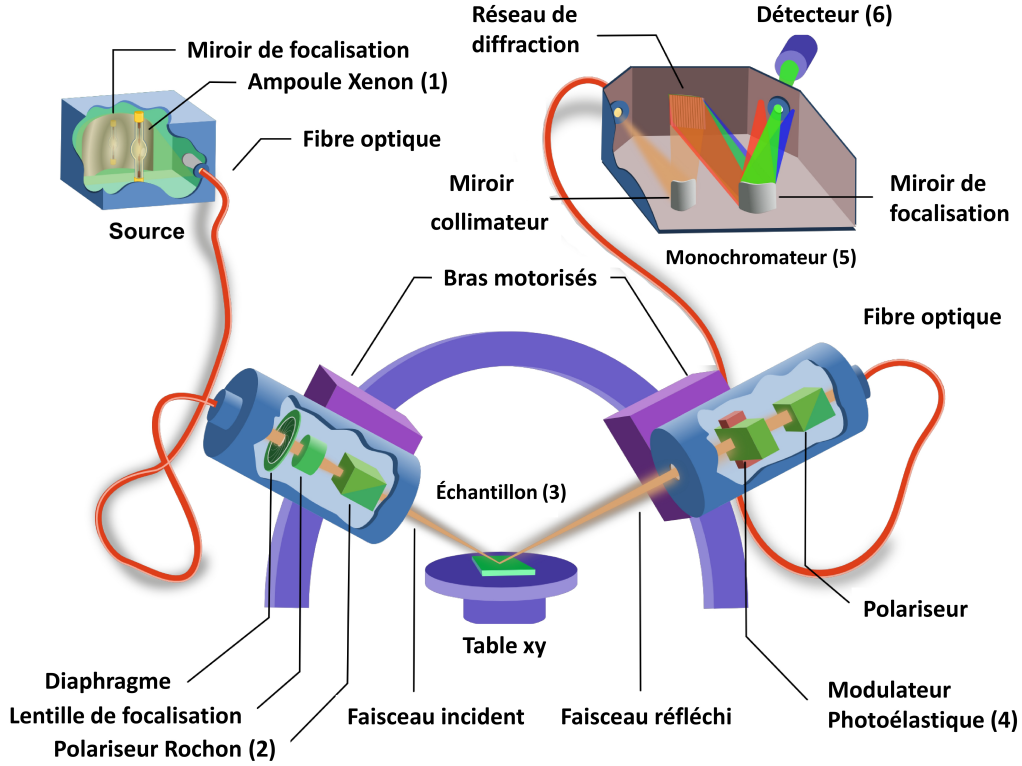


FIGURE III.2 – Schéma du montage ellipsométrique.

[870 nm, 2066 nm]. Son efficacité de détection est cependant moindre, ce qui se traduit par une augmentation systématique du bruit à ces longueurs d'onde.

- Bras ellipsométriques : Les bras sont motorisés et leur résolution angulaire est de  $0,01^\circ$ .
- Polariseur Rochon et modulateur photoélastique : Leurs caractéristiques sont détaillées dans les sections ci-dessous.

### III.1.3.1 Polariseur Rochon

Le prisme de Rochon utilisé dans ce montage est un polariseur par séparation de faisceau. Il est constitué de deux prismes à base triangulaire anisotropes uniaxes, collés l'un à l'autre. Les prismes accolés sont identiques, mais l'orientation de leur axe optique diffère. Les orientations sont choisies de manière à ce que l'un des états de polarisation perçoive l'indice ordinaire  $n_o$  sur toute la traversée du polariseur, tandis que l'autre état subit un changement d'indice, de  $n_o$  à  $n_e$ , lorsqu'il passe d'un prisme à l'autre (figure III.3). Ce second rayon est ainsi réfracté. Cette séparation de faisceau permet ainsi de récupérer très facilement l'un des deux faisceaux, polarisé rectilignement du fait des propriétés des milieux anisotropes.

### III.1.3.2 Modulateur photoélastique

Un modulateur photoélastique (figure III.4) est un composant optique dont on module les propriétés de biréfringence. Il est constitué d'un matériau initialement isotrope (un barreau de silice) auquel est appliquée une contrainte mécanique. Cette contrainte fait varier la densité électronique du milieu dans la direction de la contrainte, ce qui induit une anisotropie.

La contrainte est appliquée par un cristal piézoélectrique dont la fréquence d'oscillation est de 50 kHz. L'état de polarisation de l'onde qui traverse le modulateur est donc modulé à cette fréquence. Le modulateur photoélastique [117] que nous utilisons est une version modifiée de celui de Jasperson et al. en 1969 [118].

Le déphasage  $\delta$  entre les états de polarisation  $p$  et  $s$  au cours du temps est donné par

$$\delta(t) = \frac{2\pi e}{\lambda} (n_e - n_o) P \sin(\omega_{\text{mod}} t), \quad (\text{III.7})$$

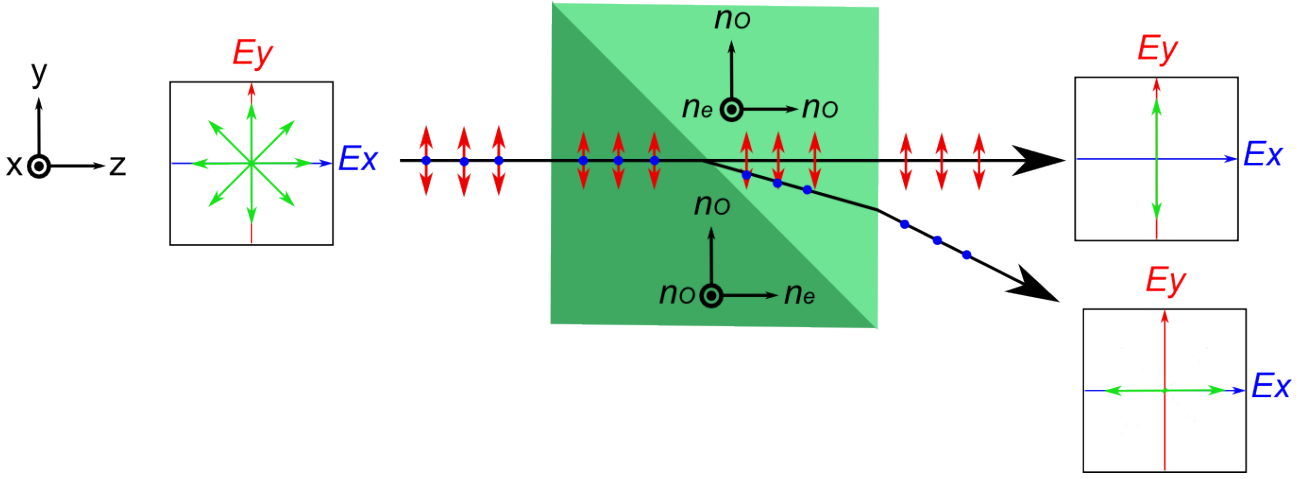


FIGURE III.3 – Principe d'un polariseur Rochon.

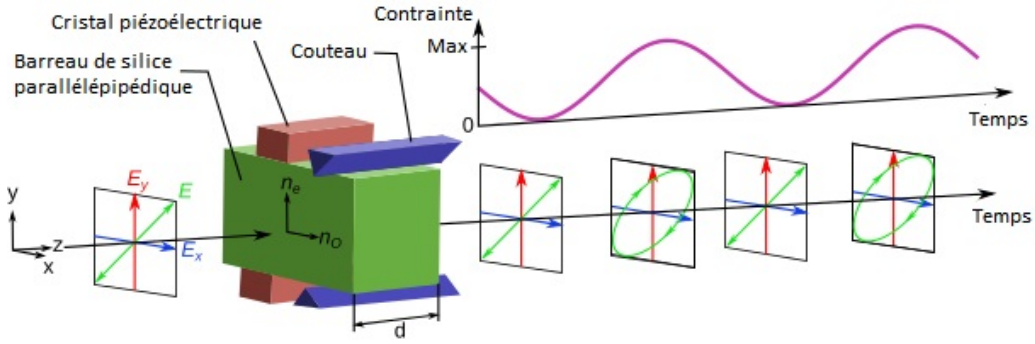


FIGURE III.4 – Schéma de fonctionnement d'un modulateur photoélastique.

où  $e$  est l'épaisseur du modulateur,  $\omega_{\text{mod}}$  la pulsation de modulation et  $P$  un coefficient proportionnel à l'amplitude maximale de la contrainte appliquée. Puisque nous travaillons sur une large gamme de longueur d'onde, la dispersion du milieu ( $n_e(\lambda)$  et  $n_o(\lambda)$ ) n'est pas négligeable et il est donc nécessaire de réajuster la tension aux bornes du cristal piézoélectrique, et donc l'amplitude de la contrainte, est réajustée en fonction de la longueur d'onde de mesure. Cela permet de maintenir la qualité de la modulation sur tout le spectre de mesure.

Le déphasage peut être exprimé simplement comme étant

$$\delta(t) = \mathcal{A} \sin(\omega_{\text{mod}} t), \quad (\text{III.8})$$

dont l'amplitude  $\mathcal{A}$  ne dépend finalement que du rapport  $V/\lambda$ , avec  $V$  la tension appliquée au cristal piézoélectrique. Cette modulation va permettre d'acquérir les quantités ellipsométriques ( $I_s, I_c$ ) par simple traitement du signal. Pour mettre ces quantités en évidence, nous devons cependant au préalable nous attarder sur les modifications de l'état de polarisation du faisceau ellipsométrique au cours de la traversée du montage expérimental. Le formalisme de Jones est adapté à une telle description.

#### III.1.4 La représentation de Jones

La représentation de Jones est un moyen très simple de décrire l'action d'éléments optiques sur l'état de polarisation d'un faisceau totalement polarisé. La polarisation du faisceau  $y$  est exprimée par un vecteur à deux dimensions, associé ici aux axes ellipsométriques  $p$  et  $s$ , et l'action de chaque élément optique du montage par une matrice  $2 \times 2$ . Le produit d'un vecteur de Jones avec une matrice de Jones donne un nouveau vecteur caractérisant l'état de polarisation du faisceau après passage dans l'élément optique. La simplicité du formalisme permet de décrire la traversée de tout un montage optique par le produit de toutes les matrices élémentaires correspondantes.

Le tableau III.1 donne différents vecteurs de Jones et leurs états de polarisation correspondants. Le tableau III.2 donne les matrices des éléments optiques intervenant dans le montage.

Rectiligne 0°	Rectiligne 45°	Circulaire droite	Circulaire gauche	Elliptique droite
$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -i \\ 1 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} i \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \sin \Psi e^{i\Delta} \\ \cos \Psi \end{bmatrix}$

Tableau III.1 – États de polarisation et vecteurs de Jones.

Polariseur et analyseur	Modulateur	Échantillon	Opération de rotation
$P = A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$	$M = \begin{bmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$S = \begin{bmatrix} \sin \Psi e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & \cos \Psi \end{bmatrix}$	$R_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}$

Tableau III.2 – Matrices de Jones correspondant aux éléments optiques et aux opérations de rotation.

### III.1.5 La mesure en ellipsométrie à modulation de phase

En utilisant les notations introduites dans le tableau III.2, la matrice de Jones du montage complet  $T$  est donnée par

$$T = AR_a R_{-m} M R_m S R_{-p} P, \quad (\text{III.9})$$

où  $p$ ,  $m$  et  $a$  désignent les angles pris respectivement par le polariseur, le modulateur et l'analyseur avec le plan d'incidence.

En notant les champs  $E_i$  et  $E_T$  respectivement en entrée et en sortie de montage, on développe la relation matricielle  $[E_T, 0]^t = T[E_i, 0]^t$  (avec quelques simplifications et en choisissant  $p = 45^\circ$ ),

$$\begin{bmatrix} E_T \\ 0 \end{bmatrix} \propto \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(a-m) & \sin(a-m) \\ -\sin(a-m) & \cos(a-m) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos m & \sin m \\ -\sin m & \cos m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \Psi e^{i\Delta} \\ \cos \Psi \end{bmatrix} E_i, \quad (\text{III.10})$$

où nous ne nous préoccupons pas du facteur multiplicatif : l'ellipsométrie ne tient compte que en effet des différences relatives entre les polarisations  $p$  et  $s$ , en amplitude et en phase. On obtient pour le champ

$$E_T \propto \left[ \cos(a-m) \cos m e^{i\delta} - \sin(a-m) \sin m \right] \sin \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{III.11})$$

$$+ \left[ \cos(a-m) \sin m e^{i\delta} - \sin(a-m) \cos m \right] \cos \Psi \quad (\text{III.12})$$

L'intensité détectée  $I(t)$  correspond au module carré du champ en sortie de montage  $|E_T|^2$ ,

$$I(t) = |E_T|^2 \quad (\text{III.13})$$

$$\propto [I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)] \quad (\text{III.14})$$

avec

$$I_0 = 1 - \cos 2\Psi \cos 2a + \cos 2(p-m) \cos 2m (\cos 2a - \cos 2\Psi) + \cos 2(p-m) \sin 2m \sin 2a \sin 2\Psi \cos \Delta \quad (\text{III.15a})$$

$$I_s = \sin 2(p-m) \sin 2a \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (\text{III.15b})$$

$$I_c = \sin 2(p-m) [\sin 2m (\cos 2\Psi - \cos 2a) + \sin 2a \cos 2m \sin 2\Psi \cos \Delta] \quad (\text{III.15c})$$

On fait ainsi apparaître  $I_s$  et  $I_c$ , les amplitudes de modulation qui sont extraites des mesures expérimentales. Leur extraction repose sur une transformée de Fourier du signal  $I(t)$ . En effet, en se rappelant de l'expression du déphasage modulé  $\delta(t)$  (III.8), les termes de  $I(t)$  deviennent

$$\sin \delta(t) = \sin(\mathcal{A} \sin \omega_{\text{mod}} t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(\mathcal{A}) \sin[(2m+1)\omega_{\text{mod}} t] \quad (\text{III.16})$$

et

$$\cos \delta(t) = \cos(\mathcal{A} \sin \omega_{\text{mod}} t) = J_0(\mathcal{A}) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_{2m}(\mathcal{A}) \cos[2m\omega_{\text{mod}} t], \quad (\text{III.17})$$

où les  $J_n$  désignent les fonctions de Bessel de première espèce de paramètre  $n$ .

Lors de la mesure, les harmoniques d'ordre supérieur (de fréquence supérieure à  $2\omega_{\text{mod}}$ ) sont ignorées. De plus, on remarque que jouer sur l'amplitude de modulation  $\mathcal{A}$  permet d'optimiser l'extraction, en éliminant par exemple  $J_0(\mathcal{A})$ . Cela se produit pour  $\mathcal{A} \approx 137^\circ$ . L'intensité s'exprime finalement

$$I(t) \propto [I_0 + 2J_1(\mathcal{A})I_s \sin(\omega_{\text{mod}} t) + 2J_2(\mathcal{A})I_c \cos(2\omega_{\text{mod}} t)]. \quad (\text{III.18})$$

L'acquisition et le traitement des mesures expérimentales par transformée de Fourier de l'intensité  $I(t)$  permet ainsi de remonter aux valeurs de  $(I_s, I_c)$ .

### III.1.6 Phénomène de dépolarisation

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que l'état de polarisation du faisceau lumineux de l'ellipsomètre était un état de polarisation total, c'est-à-dire que l'ensemble du faisceau est représenté, sur toute son étendue spatiale, par le même état de polarisation spécifique, qui de plus ne varie pas au cours du temps.

Même si son état de polarisation reste inchangé au cours du temps, un faisceau de lumière peut être dépolarisé dans le cas où différentes parties du faisceau ont des historiques différents. Un exemple illustré sur la figure III.5 (gauche) est celui d'un faisceau se réfléchissant sur un système au niveau de la frontière qui sépare deux milieux distincts. Chaque sous-partie du faisceau réfléchi possède un état de polarisation distinct, faisant du faisceau réfléchi un faisceau partiellement polarisé. Une multitude de raisons physiques peuvent être à l'origine de la dépolarisation d'un faisceau (voir figure III.5 droite), et s'il est aisé de montrer qu'une structure dépolarise, en isoler la cause précise est souvent difficile.

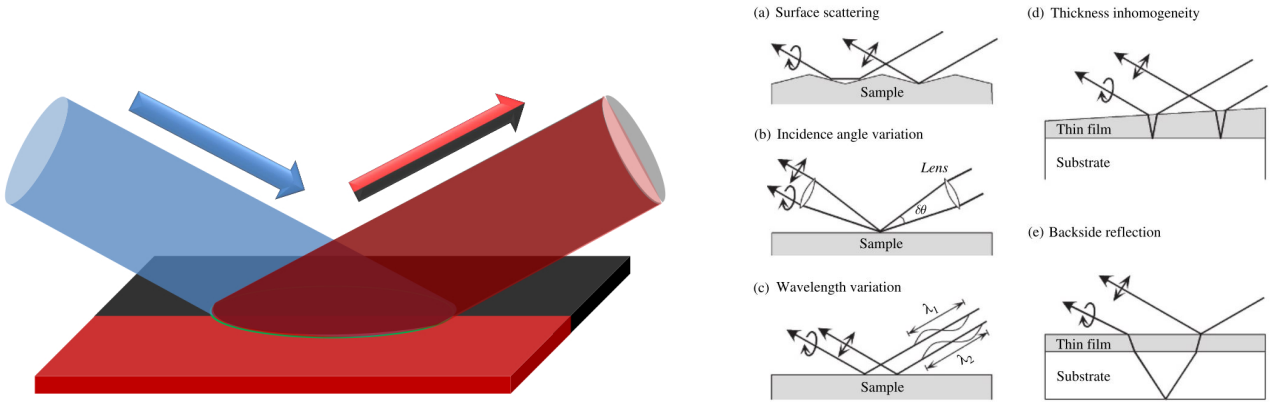


FIGURE III.5 – [Gauche] Illustration d'un faisceau se réfléchissant sur une surface hétérogène (rouge/noire) et présentant un état de polarisation spatialement inhomogène (polarisation partielle). [Droite] Situations pouvant mener à la dépolarisation d'un faisceau lumineux (figure tirée de [76]).

La description de ces états ne peut se faire avec le formalisme de Jones, qui ne traite que de la lumière totalement polarisée. Il devient nécessaire de recourir à une généralisation de ce formalisme : le formalisme de Stokes. Les quatre paramètres de Stokes servant à caractériser l'état de polarisation d'un faisceau lumineux sont

$$S_0 = I_x + I_y, \quad (\text{III.19a})$$

$$S_1 = I_x - I_y, \quad (\text{III.19b})$$

$$S_2 = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ}, \quad (\text{III.19c})$$

$$S_3 = I_D - I_G, \quad (\text{III.19d})$$

faisant intervenir les intensités  $I$  des différents états de polarisation linéaires selon  $x$  et  $y$  ainsi qu'à  $\pm 45^\circ$ , et les états de polarisation circulaires gauche (G) et droite (D). On définit alors un degré de



polarisation  $D.P$  tel que

$$D.P = \frac{1}{S_0} \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}. \quad (\text{III.20})$$

Un faisceau non polarisé correspondra alors à  $D.P = 0$  et un faisceau totalement polarisé à  $D.P = 1$ . Un faisceau partiellement polarisé aura un degré de polarisation tel que  $0 \leq D.P \leq 1$ .

### Conséquences de la dépolarisation et mise en évidence expérimentale

La dépolarisation est néfaste dans le cadre d'analyses par ellipsométrie, car celle-ci présuppose que l'état de polarisation du faisceau est total. La détection d'un faisceau partiellement polarisé induit donc des erreurs de mesure et fausse les résultats d'extraction des propriétés optiques. D'autres techniques plus avancées, comme la polarimétrie, traitent des faisceaux partiellement polarisés et en tirent des informations, au prix d'une plus grande complexité instrumentale et d'analyses significativement plus lourdes.

Afin de connaître le degré de polarisation  $D.P$  de la lumière collectée lors d'une mesure d'ellipsométrie standard, nous faisons des mesures pour deux configurations de l'ellipsomètre. Baptisées configurations II et III [119], elles correspondent à régler les angles du polariseur  $p$ , du modulateur  $m$  et de l'analyseur  $a$  selon :

$$\text{config. II : } p = \pm 45^\circ, m = 0^\circ, m - a = +45^\circ, \quad (\text{III.21})$$

$$\text{config. III : } p = \pm 45^\circ, m = +45^\circ, m - a = +45^\circ \quad (\text{III.22})$$

Il est possible de montrer que [76] l'intensité détectée peut aussi s'écrire

$$I(t) = I_0 [1 - S_3 \sin \delta(t) + (-S_1 \sin 2m + S_2 \cos 2m) \cos \delta(t)]. \quad (\text{III.23})$$

La configuration II permet ainsi la mesure, via  $(I_s, I_c)$  de  $S_2$  et  $S_3$  tandis que la configuration III permet celle de  $S_1$  et  $S_3$ .  $S_0$  étant l'intensité totale, nous avons toutes les informations nécessaires pour calculer le coefficient de dépolarisation  $D.P$ , donné par (III.20), et ainsi estimer s'il faut recourir à des techniques plus avancées comme la polarimétrie.

### III.1.7 Modèle ellipsométrique et méthodologie d'extraction des paramètres optiques

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique indirecte. L'information portée par l'onde réfléchie doit nécessairement être traitée au travers d'un modèle pour pouvoir extraire les paramètres optiques caractérisant le milieu inconnu. Les mesures s'appuyant sur les conditions de réflexion spéculaire, tous les modèles ellipsométriques sont des modèles de milieux stratifiés qui emploient l'algorithme de Parratt (voir figure III.6). Ces modélisations sont réalisées principalement avec le logiciel d'ellipsométrie DeltaPsi2 de la société Horiba Scientific, dédié au traitement des données acquises.

L'extraction des propriétés optiques ou des paramètres structuraux des différentes couches constituant le milieu peut se faire de manière analytique dans le cas d'un milieu semi-infini, ou numérique par des méthodes d'ajustement. Pour ces dernières, nous verrons que plusieurs approches complémentaires sont possibles.

#### III.1.7.1 Extraction analytique : le cas du milieu semi-infini

Le cas le plus simple que nous puissions traiter est l'étude d'un milieu semi-infini. Le système ne possède qu'un seul dioptré. Expérimentalement, un milieu peut être considéré semi-infini à partir du moment où l'onde transmise est « perdue ». Cela peut survenir lorsque le milieu a une épaisseur  $D$  suffisamment grande pour :

- absorber complètement l'onde.
- perdre la cohérence de l'onde.
- que les réflexions secondaires ne parviennent pas au détecteur.

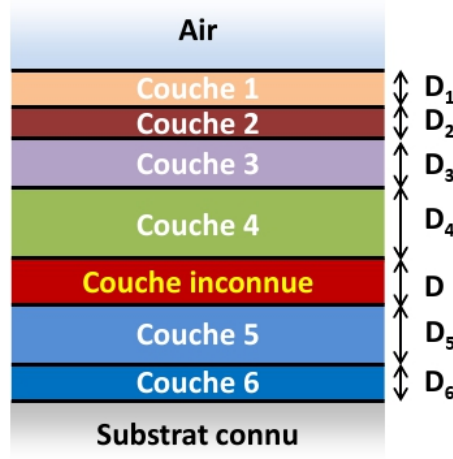


FIGURE III.6 – Illustration d'un modèle multicouche employant l'algorithme de Parratt. Les différentes épaisseurs  $D_1$  à  $D_6$  sont supposées connues. L'épaisseur  $D$  de la couche aux propriétés inconnues peut être trouvée par ajustement ou doit être connue au préalable selon la méthode numérique d'extraction utilisée (voir partie III.1.7.2).

Si l'une de ces conditions est vérifiée, alors  $\rho$  s'écrit

$$\rho = \frac{\sin^2 \theta_i - \cos \theta_i \sqrt{\left(\frac{n_t}{n_i}\right)^2 - \sin^2 \theta_i}}{\sin^2 \theta_i + \cos \theta_i \sqrt{\left(\frac{n_t}{n_i}\right)^2 - \sin^2 \theta_i}} \quad (\text{III.24})$$

qui s'inverse simplement en

$$\frac{n_t}{n_i} = \sin \theta_i \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \tan^2 \theta_i} \quad (\text{III.25})$$

En connaissant l'indice optique du milieu ambiant  $n_i$ , le plus souvent l'air, la mesure directe des angles ellipsométriques  $(\Psi, \Delta)$ , donc de  $\rho$ , permet de déterminer l'indice optique  $n_t$  du milieu à caractériser. Hormis ce cas de figure, l'augmentation du nombre de couches ou de paramètres inconnus obligent à recourir aux méthodes d'ajustement numérique.

### III.1.7.2 Méthodes numériques d'extraction

La mesure des angles ellipsométriques  $(\Psi, \Delta)$  se fait généralement sur une gamme de longueurs d'onde et d'angles d'incidence. Afin de déterminer les propriétés optiques et/ou l'épaisseur de la couche qui nous intéresse, des valeurs d'indice  $(n, k)$  doivent être insérées dans le modèle de milieu stratifié. L'insertion de ces valeurs peut se faire de deux manières distinctes : par l'utilisation de fonctions de dispersion ou directement, longueur d'onde par longueur d'onde.

#### Lois de mélange et fonctions de dispersion

Puisque nous savons comment le matériau a été fabriqué, et de quoi il est composé, il nous est possible d'émettre certaines hypothèses raisonnables sur sa façon de répondre à une excitation électromagnétique. Il sera donc assez naturel de tester une loi de mélange lorsque l'on sait le milieu composite, ou une fonction de dispersion type oscillateur de Lorentz lorsqu'un comportement résonnant est attendu. Les lois de mélange comme les fonctions de dispersion décrivent le comportement du matériau sur toute une gamme de longueurs d'onde et dépendent seulement de quelques paramètres. Par exemple, la loi de mélange de Maxwell-Garnett donne une permittivité effective valant

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_h + 3f\varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_p - \varepsilon_h)},$$

où seule la fraction volumique  $f$  peut être ajustée (avec éventuellement le libre parcours moyen  $L_{\text{surf}}$  dissimulée dans la permittivité de la nanoparticule  $\varepsilon_p$ ), les dispersions  $\varepsilon_p(\lambda)$  et  $\varepsilon_h(\lambda)$  étant connues.

La qualité de l'ajustement des paramètres est contrôlée par un test du  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = \min \frac{1}{N_m} \sum_i \left[ \left( I_s^{\text{exp}} - I_s^{\text{th}} \right)_i^2 + \left( I_c^{\text{exp}} - I_c^{\text{th}} \right)_i^2 \right], \quad (\text{III.26})$$

où le minimum porte sur les variables ajustées,  $N_m$  est le nombre total de mesures et la variable  $i$  fait référence à l'acquisition numéro  $i$ .

### L'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ isotrope

Une autre méthode consiste à prendre directement pour paramètres à ajuster les  $(n, k)$  pour chaque longueur d'onde d'acquisition indépendamment. Cette méthode d'extraction des propriétés optiques est appelée « inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  ». L'épaisseur du matériau doit cependant être spécifiée par l'utilisateur.

Elle possède plusieurs avantages :

- Les hypothèses faites sur le milieu à inverser sont minimales : il est considéré comme homogène et isotrope. Aucune hypothèse n'est faite sur la dispersion du matériau.
- Elle fournit une « traduction » des données expérimentales brutes. Contrairement aux fonctions de dispersion qui imposent un comportement spectral particulier, l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  peut permettre de reconstituer la dispersion du matériau au plus près de la façon dont elle a été perçue par l'onde réfléchie.

En contrepartie, la méthode d'inversion implique autant de procédures d'ajustement qu'il y a de longueurs d'onde d'acquisition. Pour une mesure « traditionnelle », cela représente un nombre de l'ordre de 1000. Il y a donc 1000 couples  $(n, k)_\lambda$  à ajuster sur 1000 couples de données expérimentales  $(I_s, I_c)_\lambda$  (voir figure III.7). Cette liberté, qui apporte ses avantages à la méthode, la rend aussi plus difficile à mettre en œuvre, plus sensible au bruit et aux artefacts de mesure.

À chaque longueur d'onde d'acquisition, un couple de paramètres initiaux  $(n, k)_{\lambda,0}$  doit être spécifié. Si ce couple peut être choisi comme étant le même pour toutes les longueurs d'onde, il est en général plus intéressant de le choisir différemment. Une méthode répandue, nommé *previous guess*, consiste à les déterminer de proche en proche : le résultat de l'ajustement des  $(n, k)$  à une longueur d'onde devient les paramètres initiaux de l'ajustement réalisé à la longueur d'onde suivante. De cette façon, le suivi des variations de la fonction de dispersion est facilité.

Pour rendre la méthode d'inversion plus fiable, nous réalisons des mesures à plusieurs angles d'incidence, typiquement entre 3 et 11 angles de la gamme  $[50^\circ, 70^\circ]$ . Cela multiplie d'autant le nombre de couples  $(I_s, I_c)_\lambda$  disponibles, et à chaque  $\lambda$ , la procédure d'ajustement cherche à minimiser l'écart moyen entre les  $(I_s, I_c)_\theta$  calculés et ceux obtenus expérimentalement.

Comme pour les procédures d'ajustement par fonctions de dispersion, la qualité de l'ajustement est contrôlée par un test du  $\chi^2$ . Il est à noter l'accès à un «  $\chi^2$  partiel »,  $\chi_i^2$ , permettant de juger de la qualité de l'inversion à chaque longueur d'onde d'acquisition. Le  $\chi^2$  global est simplement obtenu comme la moyenne des  $\chi_i^2$  sur le spectre et sa définition rejoint celle donnée en (III.26) :

$$\chi_i^2 = \min \left[ \left( I_s^{\text{exp}} - I_s^{\text{th}} \right)_i^2 + \left( I_c^{\text{exp}} - I_c^{\text{th}} \right)_i^2 \right] \quad (\text{III.27})$$

et

$$\chi^2 = \frac{1}{N_m} \sum_i \chi_i^2. \quad (\text{III.28})$$

Nous attirons l'attention du lecteur sur un point important : malgré des définitions identiques, les  $\chi^2$  extraits des procédures d'ajustement par fonctions de dispersion et par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  ne sont pas comparables du fait de la différence des méthodologies employées.

En effet, si l'on imagine avoir réalisé une série de mesures à un seul angle d'incidence, l'ajustement d'une fonction de dispersion retournera un certain  $\chi^2$ , tandis que l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  donnera probablement un  $\chi^2$  nul, pour peu que l'épaisseur estimée du matériau et les conditions initiales soient bien choisies. Cela n'est pas aberrant, car la flexibilité accordée aux valeurs de  $(n, k)_\lambda$  à ajuster leur

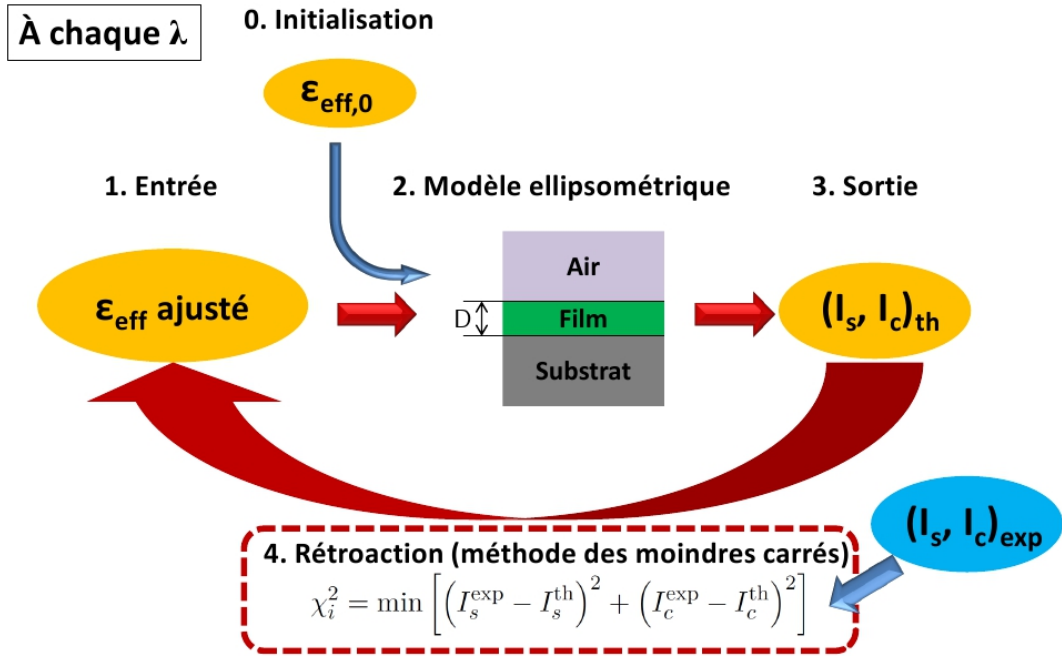


FIGURE III.7 – Principe de l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ . À chaque longueur d'onde, la boucle d'ajustement est amorcée par l'étape 0 d'initialisation, où l'opérateur choisit les paramètres optiques initiaux de la couche dont on cherche les propriétés. Le modèle ellipsométrique (2) calcule la réponse ellipsométrique théorique  $(I_s, I_c)_{\text{th}}$  (3) de la structure. Cette réponse est comparée aux résultats expérimentaux par un test du  $\chi^2$  (4) et la valeur des paramètres optiques (1) est corrigée en conséquence. Ces paramètres sont ensuite réinjectés dans le modèle ellipsométrique, et les étapes 1 à 4 se poursuivent afin de minimiser le  $\chi^2$ .

permet de s'approcher au plus près des valeurs expérimentales sans aucune contrainte, via le modèle ellipsométrique. Cette manière d'utiliser l'inversion justifie l'avantage de la méthode présentée plus haut de « traduction » des données ellipsométriques brutes pour un modèle ellipsométrique donné. Pour résumer, à un seul angle d'incidence, le  $\chi^2$  renseigne bien sur la qualité des propriétés optiques extraites d'un modèle spectroscopique, mais il ne sert qu'à éviter les minima locaux pour une inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ .

Sur une série de mesures comportant plusieurs angles d'incidence, le  $\chi^2$  provenant d'une inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  deviendra non nul. Il permet donc de juger la cohérence des mesures à différents angles lorsque le milieu est considéré isotrope. Le  $\chi^2$  ne s'interprète donc pas de la même manière selon l'approche choisie.

## III.2 Simulations numériques par la méthode des éléments finis

Le chapitre précédent réunit les principales notions théoriques dont nous nous servons pour décrire nos systèmes tout au long de ce manuscrit. Néanmoins, les modèles abordés ont tous leur domaine de validité et il ne sera pas rare que nous nous trouvions dans les limites d'applicabilité de ces théories. En parallèle de ces approches analytiques, nous employons des méthodes numériques de résolution des équations de Maxwell pour les structures qui nous intéressent. Ces simulations numériques sont réalisées à partir du logiciel commercial HFSS<sup>®</sup>, de la société Ansys, qui utilise la méthode des éléments finis afin de trouver la distribution spatiale des champs électrique et magnétique dans le volume de la structure spécifiée. Ces simulations numériques, très répandues dans la communauté des métamatériaux, font office d'expériences virtuelles en approchant numériquement la solution physique d'un problème donné. Elles présentent l'avantage de tenir compte de l'ensemble des effets physiques liés aux champs électromagnétiques, comme les effets de champ proche ou les moments multipolaires d'ordre élevé, souvent négligés de par leur complexité dans les approches théoriques.

Dans cette partie, nous parlerons plus en détail de la méthode des éléments finis, puis des spécificités du logiciel HFSS<sup>®</sup> et de la manière de simuler une expérience d'électromagnétisme.

### III.2.1 Méthode des éléments finis et méthode des différences finies temporelles (FDTD)

#### Principe de la méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis est une méthode généraliste de résolution d'Équations aux Dérivées Partielles (EDP) avec conditions aux limites. Elle est à ce titre utilisée dans de nombreux domaines de la physique allant de la mécanique des fluides aux transferts thermiques, et notamment en électromagnétisme. Cette résolution numérique approchée est obtenue en discrétisant le volume de la structure étudiée en sous-domaines dont l'ensemble est appelé maillage. Plus la discrétisation est poussée, plus la solution numérique sera proche de la solution physique. Les éléments de base du maillage seront des triangles pour des systèmes à deux dimensions, et des tétraèdres à trois dimensions. Un tel choix d'éléments de base est justifié par le fait qu'ils peuvent s'adapter à n'importe quelle géométrie, même courbées.

La méthode de résolution par éléments finis consiste à appliquer une méthode variationnelle et à minimiser le résidu obtenu. Pour simplifier l'explication de la démarche, nous nous plaçons dans un système à une dimension limité à un intervalle  $[a, b]$ . Le cas à trois dimensions est détaillé dans les références [120, 121].

On suppose que le système est décrit par l'équation différentielle,

$$L[u(x)] = f(x), \quad (\text{III.29})$$

où  $L$  est un opérateur différentiel linéaire,  $f$  une fonction,  $u$  une solution exacte du problème physique et  $x$  la variable. Cette équation différentielle, écrite de manière très générale, correspondra dans le cadre qui nous intéresse à l'équation de propagation (II.23).  $x$  sera ainsi la variable d'espace,  $u(x)$  la distribution exacte du champ électrique dans le système et  $L$  l'opérateur différentiel s'appliquant au champ électrique de manière à obtenir l'équation de propagation. Les conditions aux limites  $u(a)$  et  $u(b)$  sont supposées connues.

Une solution approchée  $\tilde{u}(x)$  de la fonction exacte  $u(x)$  est recherchée, et décomposée sur une base de fonctions  $\phi_i$  selon

$$\tilde{u}(x) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(x), \quad (\text{III.30})$$

où les  $\phi_i$ , appelées fonctions d'interpolation, sont exprimés en termes de polynômes de degré variable. Trouver la meilleure solution approchée  $\tilde{u}(x)$  se traduit ainsi par trouver les coefficients  $c_i$  permettant d'être au plus près de  $u(x)$ . En injectant la solution approchée dans (III.29), celle-ci n'est plus tout à fait vérifiée, et il apparaît donc un résidu  $r$  tel que

$$L[\tilde{u}] - f = r(\tilde{u}) \neq 0 \quad (\text{III.31})$$

Il s'agit maintenant de minimiser le résidu  $r$  sur le domaine de définition. On peut utiliser pour cela la méthode des résidus pondérés. Le résidu est pondéré par une fonction  $w_j(x)$  et intégré sur l'intervalle  $[a, b]$  pour donner la quantité  $R_j$ ,

$$R_j = \int_a^b r[\tilde{u}(x)] w_j(x) dx. \quad (\text{III.32})$$

Pour tous les  $j$ ,  $R_j$  s'annule pour la fonction exacte  $u(x)$  indépendamment du choix des fonctions de pondération  $w_j$  puisque le résidu est alors nul par définition. En revanche, dans le cas de la solution approchée et pour un choix des fonctions de pondération  $w_j$  donné, les intégrales  $R_j$  s'annulent uniquement lorsque le résidu est minimum (ce résultat peut être compris intuitivement avec la méthode des moindres carrés ci-dessous).

On considère alors l'ensemble des intégrales  $R_j$  que l'on veut rendre nulles, ce qui s'écrit

$$\sum_{i=1}^N \int_a^b (L[c_i \phi_i(x)] - f(x)) w_j(x) dx = 0, \quad (\text{III.33})$$

et se traduit par un système matriciel d'inconnues les coefficients  $c_i$ . Le choix de  $N$  fonctions de pondération est nécessaire pour trouver les  $N$  coefficients. La matrice est alors inversée à l'aide d'algorithmes spécifiques afin d'obtenir ces coefficients et donc la meilleure solution approchée  $\tilde{u}(x)$ .

### Méthode des moindres carrés et méthode de Galerkin

Afin de mieux comprendre la méthode des résidus pondérés, nous pouvons voir comment la ramener à la méthode des moindres carrés. On cherche ainsi à faire tendre le résidu vers zéro en minimisant l'intégrale

$$\frac{1}{2} \int_a^b r^2 [\tilde{u}(x)] dx. \quad (\text{III.34})$$

Ce minimum est obtenu en annulant la dérivée de la fonction par rapport à chaque coefficient  $c_i$  :

$$\forall i, \quad \int_a^b r \frac{\partial r}{\partial c_i} dx = 0. \quad (\text{III.35})$$

On se rend alors compte que cette expression correspond à la méthode des résidus pondérés pour le choix des fonctions de pondération

$$w_i = \frac{\partial r}{\partial c_i} \quad (\text{III.36})$$

Une extension de la méthode des moindres carrés est la méthode de Galerkin, développée par le mathématicien du même nom. Les fonctions de pondération sont alors choisies comme les dérivées de la fonction approchée  $\tilde{u}(x)$  plutôt que celles du résidu. Ces dérivées correspondent donc aux fonctions  $\phi_i$  de la base sur laquelle la fonction approchée est décomposée :

$$w_i = \frac{\partial \tilde{u}}{\partial c_i} = \phi_i \quad (\text{III.37})$$

Les fonctions de pondération  $w_i$  sont alors orthogonales aux résidus sur le domaine de définition du système. Ce choix permet d'optimiser les solutions approchées obtenues.

### Différences avec la FDTD

La méthode des éléments finis et la FDTD constituent les deux méthodes de résolution d'EDP les plus courantes. Elles possèdent chacune leurs points forts et leurs points faibles. La FDTD a été développée par Kane Yee en 1966, et est basée sur la discrétisation des opérateurs différentiels par la méthode des différences finies. Comme son nom l'indique, il s'agit d'une méthode de résolution dans le domaine temporel. Il est ainsi possible de balayer un grand domaine spectral en réalisant une seule simulation ayant pour source de champ une impulsion large bande. Le régime transitoire peut être observé, ce qui ne peut pas être fait aussi simplement avec les éléments finis, ces derniers n'ayant accès qu'au régime stationnaire pour la fréquence choisie. Lorsqu'il s'agit de balayer un domaine fréquentiel, les éléments finis doivent résoudre l'équation d'onde autant de fois que nécessaire. Il en résulte des temps de simulation supérieurs à ceux de la FDTD mais une précision sur les fréquences de résonances supérieure. La FDTD est généralement économe en ressources informatiques comparé à la méthode des éléments finis. Néanmoins, les structures que nous désirons simuler étant basées sur des résonances plasmoniques, nous avons privilégié cette dernière devant la FDTD.

#### III.2.2 Logiciel HFSS®

Les codes informatiques employant la méthode des éléments finis se scindent en deux catégories : les codes généralistes et les codes spécialisés. Les codes généralistes peuvent être utilisés pour une large variété de problèmes physiques car ils résolvent n'importe quelle EDP. En contrepartie, les ressources informatiques pour y parvenir ne sont pas forcément employées de manière optimale. Les codes spécialisés se focalisent au contraire sur une EDP particulière de manière optimisée. Le logiciel HFSS® fait partie de cette dernière catégorie et résout l'équation d'onde

$$\nabla \wedge \left[ \mu_r^{-1} \nabla \wedge \mathbf{E} \right] - K^2 \varepsilon_r \mathbf{E} = 0, \quad (\text{III.38})$$

dont l'équation d'onde (II.23) est une reformulation.

Cette équation doit être résolue pour chaque fréquence d'intérêt  $\nu$ , au travers de la valeur correspondante de  $K = 2\pi\nu/c$ . HFSS® est donc un code fréquentiel. Ce code résout les équations de

Maxwell en trois dimensions et calcule un maillage tétraédrique adaptatif. Un calculateur intégré permet la visualisation des différents champs et grandeurs physiques une fois la résolution effectuée.

Afin de mener une simulation numérique sous HFSS®, il faut commencer par fabriquer un design de simulation, c'est-à-dire spécifier la géométrie du problème.

### Cellule unité

On commence par délimiter un volume fini au sein duquel les champs électromagnétiques devront être trouvés par une boîte parallélépipédique de dimensions  $L_x \times L_y \times L_z$ . Cette boîte constitue la cellule unité. L'application de conditions aux limites périodiques à ses bords permet d'en faire la cellule élémentaire d'un réseau (voir figure III.8).

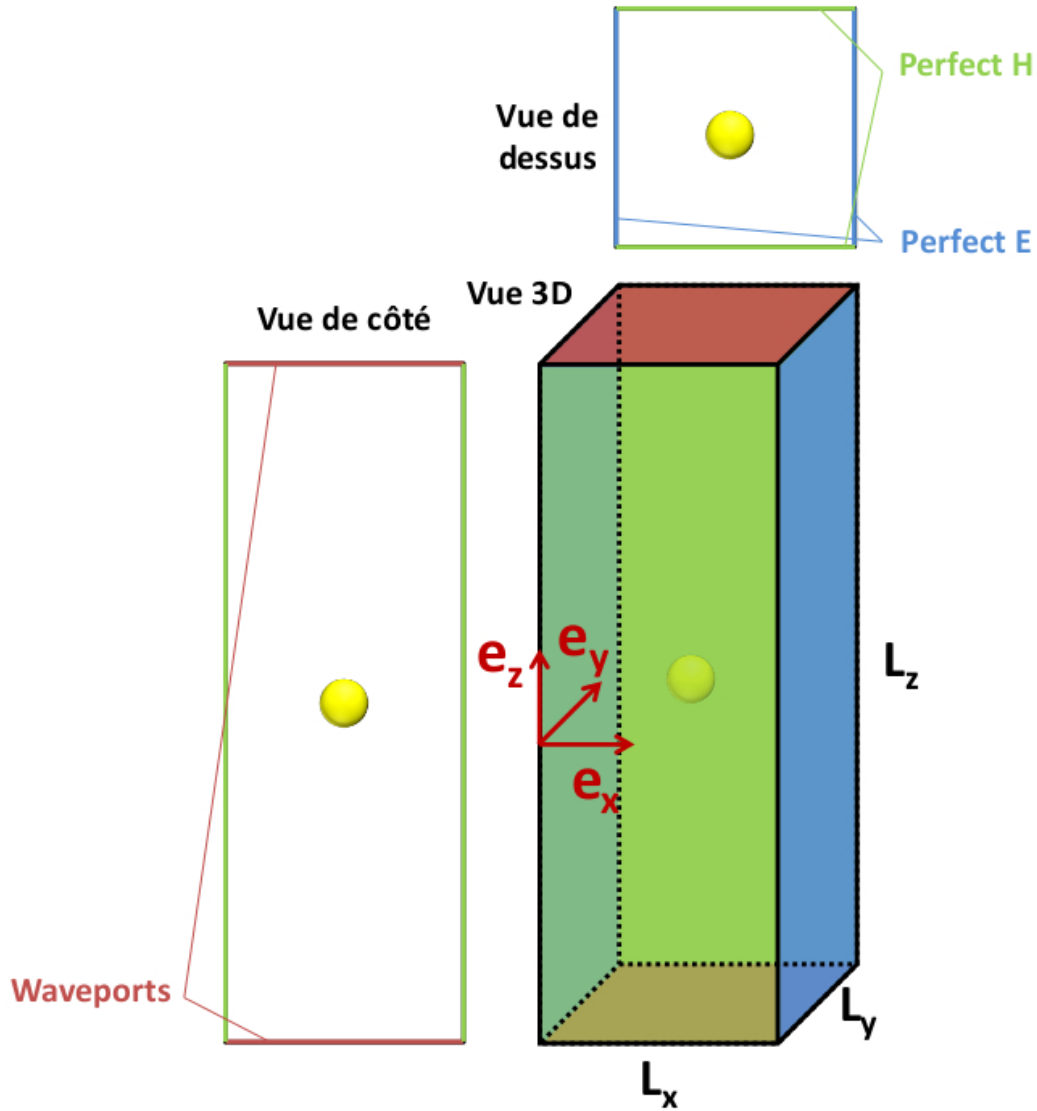


FIGURE III.8 – Illustration d'un design de simulation. Le parallélépipède noir correspond à la cellule unité, dans laquelle une sphère jouant le rôle d'une nanoparticule est placée. Diverses conditions aux limites sont imposées sur les faces de la cellule, schématisées par les couleurs.

### Ports d'excitation et conditions aux limites

Pour exciter la structure à l'aide d'une source de champ électromagnétique, il est nécessaire de définir quelles faces de la cellule unité permettront l'entrée et la sortie du champ. Ce sont des ports d'excitation. Plusieurs types de ports existent et leur choix est à relier au reste des conditions aux limites utilisées. Les « waveports » seront associés aux conditions « Perfect E » et « Perfect H », tandis que les ports de Floquet seront associés aux conditions « Master » et « Slave ».

Les conditions « Perfect E » et « Perfect H » correspondent respectivement à des conducteurs électrique et magnétique parfaits. Ils imposent ainsi aux champs électrique et magnétique d'être normaux aux surfaces concernées. Nous savons, d'après les lois de l'électrostatique et de la magnétostatique, que les plans d'antisymétrie et de symétrie d'une structure quelconque aboutissent à la même configuration des champs. En appliquant ces conditions aux limites convenablement sur les faces latérales de la cellule unité, celle-ci jouera le rôle de maille élémentaire d'un réseau infini à deux dimensions. Les faces supérieure et inférieure seront définies comme des waveports, permettant l'injection de l'onde excitatrice (voir figure III.9). Cette onde, du fait des propriétés des conditions « Perfect E » et « Perfect H », ne peut être envoyée sur la structure qu'en incidence normale. Sa polarisation est fixée par la normale aux plans « Perfect E ».

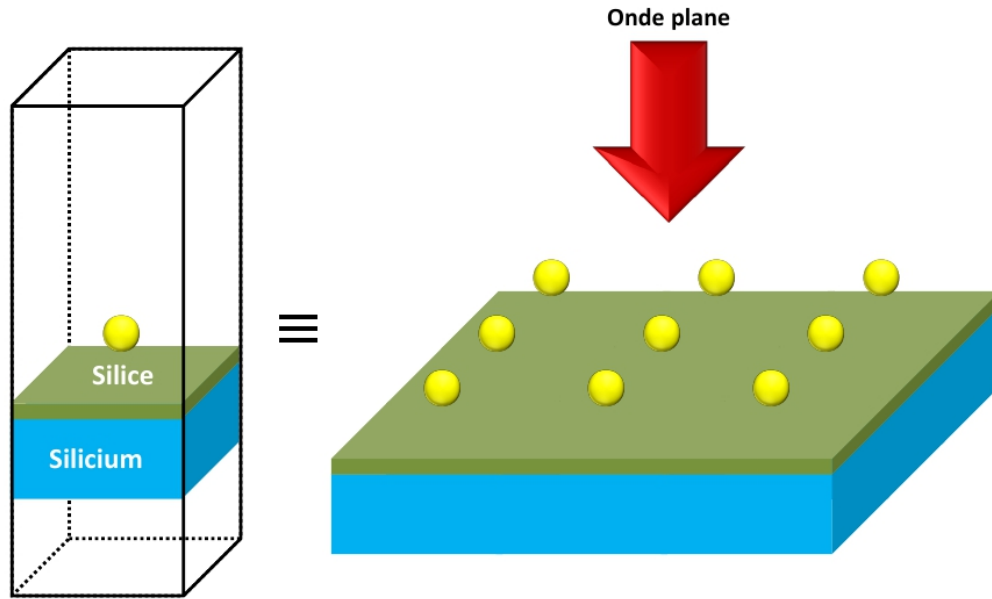


FIGURE III.9 – Cellule unité et équivalent physique du système simulé. La conjugaison des waveports et des conditions aux limites Perfect E et Perfect H (non représentés sur la cellule) permet de simuler l'illumination en incidence normale d'un réseau carré infini de nanoparticules d'or au-dessus d'un empilement de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Il est possible de généraliser toutes ces conditions aux limites afin de pouvoir exciter la structure avec une incidence quelconque. Pour cela, nous pouvons remplacer les waveports par des ports de Floquet et chaque paire « Perfect E » et « Perfect H » par l'ensemble « Master » et « Slave ». Lorsque l'on envoie une onde en incidence normale, les champs sur les différentes faces de la cellule unité sont systématiquement en phase (conséquence des symétries du design). Les conditions « Master » et « Slave » permettent d'introduire un déphasage contrôlé entre les différentes faces, ce qui revient à faire varier l'angle d'incidence de l'onde. Cette généralisation a un coût en terme de complexité de calcul. Aussi, si l'on sait qu'une analyse en incidence normale suffit, l'utilisation des waveports et des conditions « Perfect E » et « Perfect H » reste avantageuse.

Pour résumer, le logiciel offre la possibilité de simuler l'illumination par une onde plane en incidence quelconque d'un réseau carré infini dont la cellule unité constitue la maille élémentaire.

### Maillage du design

Le maillage appliquée par le logiciel est un maillage composée de tétraèdres. Le logiciel offre la possibilité de rendre ces derniers curvilignes, ce qui leur permet d'épouser les surfaces courbées. Le maillage n'a ainsi pas besoin d'y être raffiné pour des raisons purement géométriques. Nous utiliserons cette fonctionnalité afin de bénéficier d'une maille adaptée autour d'une sphère jouant le rôle de nanoparticule. Le maillage se construit à partir d'une longueur d'onde de travail choisie : le logiciel réalise alors des estimations des champs existants dans la structure et établit un maillage adéquat. Les régions où les champs sont plus intenses sont quadrillées plus finement. Puisque les nanoparticules que nous utilisons présentent un comportement de résonance qui s'accompagne d'une exaltation de



champ à leur voisinage, il est crucial de choisir la fréquence centrale de la résonance comme fréquence de travail pour le maillage. Le même maillage est ensuite employé pour les différentes fréquences spécifiées par l'utilisateur. Une fois le maillage effectué, le logiciel résout numériquement les équations de Maxwell aux points déterminés par la maille pour les fréquences spécifiées par l'utilisateur. Les champs électrique et magnétique  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont alors déterminés dans tout le volume de la cellule unité à ces fréquences : pour un point de coordonnées quelconque ne faisant pas partie du maillage, le logiciel procédera à une interpolation pour déterminer la valeur des champs en ce point.

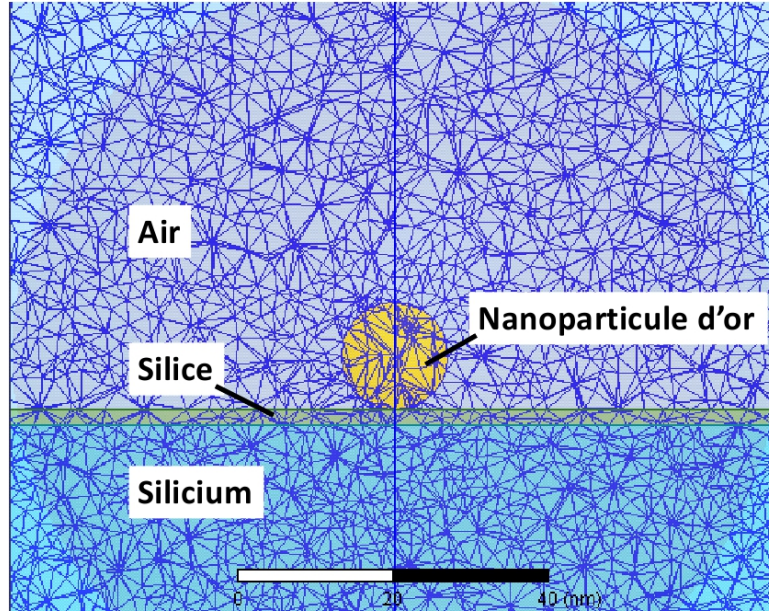


FIGURE III.10 – Coupe de la cellule unité et visualisation du maillage sous la forme d'un réseau de tétraèdres (représenté par des triangles en 2D).

### III.3 Conclusions

Ce chapitre a présenté l'ellipsométrie spectroscopique ainsi que la méthode des éléments finis, les outils expérimentaux et numériques utilisés principalement lors de ces travaux de thèse.

Dans une première partie, nous avons détaillé le principe de la mesure en ellipsométrie pour les milieux isotropes et anisotropes. Nous avons donné les aspects techniques liés à la propagation d'une onde dans le montage afin de préciser le principe de la mesure dans le cadre spécifique de l'ellipsométrie à modulation de phase. Nous avons présenté le phénomène de dépolarisation, responsable d'artefacts de mesure en ellipsométrie, et la manière de le détecter ainsi que différentes raisons physiques pouvant en être à l'origine. Les mesures ont été ensuite interprétées à l'aide d'un modèle ellipsométrique. L'extraction des propriétés optiques se fait alors principalement de manière numérique, par l'ajustement de fonctions de dispersion ou longueur d'onde par longueur d'onde (procédé d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ ).

La seconde partie a été consacrée aux simulations numériques. Nous avons expliqué la méthode des éléments finis et l'avons comparée aux méthodes courantes de FDTD. Nous détaillons le fonctionnement du logiciel commercial HFSS<sup>®</sup> ainsi que la mise en place d'une simulation classique dont nous nous servons pour obtenir les réponses électromagnétiques des structures qui nous intéressent.

# Chapitre IV

## Exaltation de la section efficace d'absorption de nanoparticules d'or au voisinage d'un substrat

### Sommaire

<b>IV.1 Système expérimental . . . . .</b>	<b>74</b>
IV.1.1 Synthèse des nanoparticules d'or . . . . .	74
IV.1.2 Dépôt du film de polymère : méthode <i>layer-by-layer</i> . . . . .	74
IV.1.3 Dépôt de nanoparticules d'or par pulvérisation . . . . .	75
<b>IV.2 Analyse structurale des échantillons . . . . .</b>	<b>75</b>
IV.2.1 Microscopie à force atomique . . . . .	75
IV.2.2 Réflectivité des rayons X . . . . .	76
<b>IV.3 Étude optique des échantillons . . . . .</b>	<b>79</b>
IV.3.1 Étude des nanoparticules d'or en suspension par spectrophotométrie . . . . .	79
IV.3.2 Étude optique des échantillons finaux . . . . .	80
<b>IV.4 Discussion des résultats expérimentaux . . . . .</b>	<b>84</b>
<b>IV.5 Investigation numérique . . . . .</b>	<b>88</b>
IV.5.1 Description du design de simulation . . . . .	88
IV.5.2 Méthode d'extraction de la section efficace d'absorption . . . . .	92
IV.5.3 Extraction numérique de la section efficace et discussion . . . . .	93
<b>IV.6 Comparaison entre expériences, simulations et théorie : discussion . . .</b>	<b>100</b>
<b>IV.7 Conclusions . . . . .</b>	<b>102</b>

Ce chapitre présente une étude de la modification des propriétés optiques de nanoparticules d'or placées au voisinage proche d'un substrat de silicium.

Nos motivations pour nous intéresser à cette problématique sont multiples. D'une part, comme nous l'avons expliqué dans notre chapitre introductif, un très grand nombre de métamatériaux présentés dans la littérature, fabriqués par une approche *top-down*, sont essentiellement surfaciques, ou bien se trouvent au mieux dans un régime de transition vers la tridimensionnalité. Ainsi les propriétés de résonance des briques élémentaires sont nécessairement influencées par la proximité du substrat sur lequel les structures sont lithographiées. D'autre part, le même problème peut se poser également pour des protocoles de fabrication de type *bottom-up* : si a priori les épaisseurs atteintes peuvent être plus grandes, il n'en reste pas moins que l'on peut s'interroger sur le rôle du substrat et son influence sur les propriétés globales du milieu effectif résultant.

En ce qui concerne nos propres travaux, cette problématique de l'influence du substrat est reliée aux autres structures que nous aborderons dans les chapitres suivants : dans le chapitre V, certains des films composites que nous étudierons seront très fins ; les couches proches du substrat dans les structures lamellaires présentées dans le chapitre VI peuvent aussi être concernées.

Cette question de l'influence d'un substrat (en général de haut indice pour induire un effet fort, ce qui est le cas des classiques substrats de silicium) a bien entendu été traité dans la littérature : nous

avons cité les travaux de Bedeaux et Vlieger [115] et de Pinchuk *et al.* [114]; expérimentalement, les propriétés de nanoparticules (dans le formalisme de Bedeaux et Vlieger) au contact avec un substrat ont par exemple été étudiées par Kooij *et al.* [68].

Nous reprenons dans ce chapitre cette problématique de la modification des propriétés plasmoniques de nanoparticules au voisinage d'un substrat en bénéficiant d'un système expérimental pour lequel la distance des nanoparticules au substrat peut être modulée à l'aide d'un espaceur. Une série d'échantillons a été réalisée par Zhiqiang Zheng, post-doctorant au sein de l'équipe, constitués de nanoparticules d'or déposées sur un tapis de polymère, lui-même déposé sur un substrat de silicium. Le tapis de polymère ainsi que la couche naturellement présente d'oxyde de silicium à la surface du substrat jouent ainsi le rôle d'espaceur diélectrique. D'un échantillon à l'autre, on fait varier la distance entre les nanoparticules et le substrat, de par les différentes épaisseurs du tapis de polymère.

En complément de l'approche expérimentale, nous avons mis en place un travail numérique, à l'aide du logiciel HFSS® utilisant la méthode des éléments finis, afin de calculer par ce biais les effets de proximité du substrat sur les particules, dans l'espoir de comparer l'expérience aux résultats numériques.

## IV.1 Système expérimental

Dans cette partie, nous décrivons les étapes de fabrication du système physique qui nous permet d'étudier les effets de la proximité d'un substrat de silicium sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or. Ces échantillons ont été réalisés par Zhiqiang Zheng, post-doctorant dans l'équipe.

### IV.1.1 Synthèse des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or que nous utilisons sont synthétisées en suivant le protocole proposé par Turkevich en 1951 [122] et amélioré par Frens en 1973 [123]. Ce protocole consiste à réduire de l'acide aurique  $\text{HAuCl}_4$ , un sel d'or, par du citrate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ). En plus de jouer le rôle de réducteur, le citrate stabilise la suspension en empêchant les nanoparticules de s'agréger. Le rapport entre les concentrations en sel d'or et en citrate permet de contrôler la taille et la polydispersité de la distribution des nanoparticules obtenues. Pour une certaine valeur optimale de ce rapport, la réaction permet de produire des nanoparticules monodisperses ayant un diamètre de 14 nm.

En faisant l'hypothèse d'une réaction totale, la quantité d'or est donnée directement par la quantité d'acide aurique utilisée. La fraction volumique en or de la solution vaut alors

$$f_i = \frac{m_{\text{Au}}/\rho_{\text{Au}}}{V_{\text{solution}}}, \quad (\text{IV.1})$$

où  $m_{\text{Au}}$  est la masse d'or introduite et  $\rho_{\text{Au}} = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$  la masse volumique de l'or. Dans les conditions de la synthèse, on obtient  $f_i = 2,53.10^{-6}$ . Les suspensions de nanoparticules obtenues sont donc très diluées.

### IV.1.2 Dépôt du film de polymère : méthode *layer-by-layer*

L'espaceur qui va permettre de contrôler finement la distance nanoparticules-substrat est constitué de la couche native de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de plusieurs couches de polymères empilées. Ce tapis de polymère est fabriqué par la méthode *layer-by-layer* (couche par couche) [124], qui emploie des polymères chargés, ou polyélectrolytes. Les structures obtenues sont schématisées sur la figure IV.1

Un premier polyélectrolyte, le PEI (poly(étherimide)), est utilisé comme couche d'accroche. Il possède en effet un groupement amine qui vient s'adsorber sur la silice. Il est chargé positivement. Le dépôt se fait en immergeant le substrat dans une solution de PEI pendant 5 minutes.

On vient ensuite pulvériser à la surface du PEI un second polyélectrolyte, le PSS (poly(styrène sulfonate)), chargé négativement. L'attraction électrostatique entre les deux polymères suffit pour maintenir le PSS en place. Une fois l'adsorption obtenue, l'excès de polymère est ôté par rinçage. La couche de PSS formée possède des charges en large excès qui ne vont pas simplement compenser les charges du PEI, mais inverser la charge de surface du tapis.

Enfin, on dépose de la même façon du PAH (poly(hydrochlorure d'allylamine)), chargé positivement. Une nouvelle inversion de charge a lieu à la surface du tapis, permettant de répéter le dépôt du PSS et du PAH jusqu'à l'obtention de l'épaisseur du tapis désirée. Les épaisseurs obtenues sont répertoriées dans le tableau IV.1.

Échantillon	nombre de bicouches	Épaisseur (polymères)	Épaisseur $H$ (espaceur diélectrique)
(PSS/PAH) <sub>0</sub>	0	1,3 nm	3,3 nm
(PSS/PAH) <sub>1</sub>	1	4,1 nm	6,1 nm
(PSS/PAH) <sub>3</sub>	3	9,8 nm	11,8 nm
(PSS/PAH) <sub>6</sub>	6	18,4 nm	20,4 nm

Tableau IV.1 – Tableau réunissant les valeurs des épaisseurs des quatre échantillons. L'épaisseur du tapis de polymères (comprenant donc la couche de PEI) est indiquée, ainsi que celle de l'espaceur diélectrique total  $H$  (comprenant la couche de silice).

### IV.1.3 Dépôt de nanoparticules d'or par pulvérisation

Le dépôt des nanoparticules d'or se fait de la même manière que celle des polymères : les suspensions de nanoparticules sont préparées dans un pulvérisateur. Les molécules de citrate stabilisant les nanoparticules leur confèrent des charges négatives qui permettent l'apparition d'interactions électrostatiques attractives avec le film de polymères. En effet, ce dernier est chargé positivement par le dernier dépôt de PAH. L'accroche des nanoparticules est donc assurée. Le nombre et la durée des pulvérisations permet de moduler la densité surfacique en nanoparticules des échantillons.

Avec ce protocole, quatre échantillons ont ainsi été fabriqués possédant 0, 1, 3 et 6 bicouches de PSS/PAH. La structure des échantillons est schématisée sur la figure IV.1.

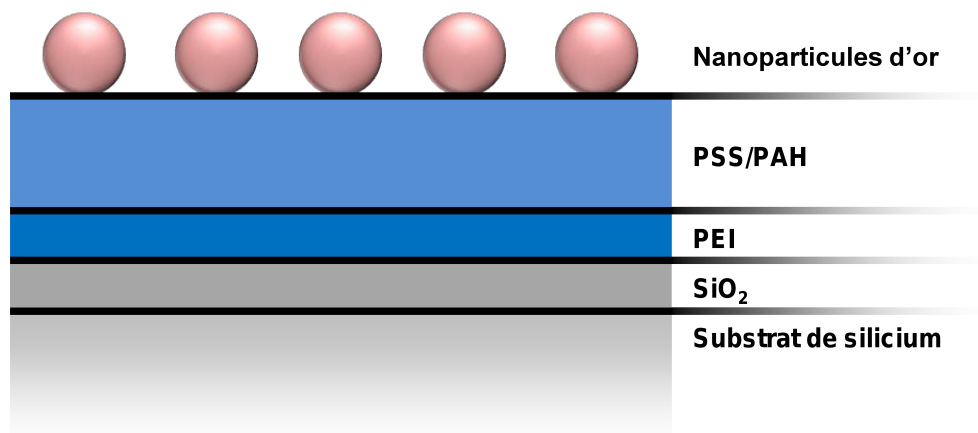


FIGURE IV.1 – Schéma de la structure des échantillons.

## IV.2 Analyse structurale des échantillons

Nous présentons ici les résultats de l'étude structurale menée par Z. Zheng sur ses échantillons, en microscopie à force atomique et réflectivité des rayons X.

### IV.2.1 Microscopie à force atomique

L'état de surface des échantillons a été observé par microscopie à force atomique (AFM). L'appareillage utilisé est un Veeco® Nanoscope-Dimension-Icon, équipé d'un levier en silicium de fréquence de résonance 300 kHz dont la pointe a un rayon de courbure nominal de 5 nm.

Série	$N_s (\times 10^{-6} \text{ nm}^{-2})$
(PSS/PAH) <sub>0</sub>	$237 \pm 24$
(PSS/PAH) <sub>1</sub>	$302 \pm 30$
(PSS/PAH) <sub>3</sub>	$346 \pm 35$
(PSS/PAH) <sub>6</sub>	$359 \pm 36$

Tableau IV.2 – Densité surfacique de nanoparticules  $N_s$  pour chaque échantillon.

Utilisé en mode contact intermittent (ou tapping), le montage permet de réaliser des cartographies de la surface de l'échantillon. Le levier est mis en vibration à sa fréquence de résonance et approché de la surface. Sous l'effet des interactions entre celle-ci et la pointe du levier, la fréquence de résonance du levier change. La modification de l'amplitude d'oscillation du levier lors de son approche permet d'accéder à la topographie de l'échantillon. Celle de sa phase renseigne sur le module d'élasticité en surface.

Un exemple d'image AFM de topographie, obtenu pour l'échantillon à 3 bicouches, est présenté sur la figure IV.2. On peut y observer les nanoparticules (disques jaunes), posées à la surface du polymère (fond rouge sombre). Le diamètre des nanoparticules y semble bien plus important que 14 nm en raison de l'effet de la convolution de l'échantillon et de la pointe. Chaque nanoparticule est néanmoins résolue, ce qui permet de les compter. Pour chacun des échantillons, le comptage a été effectué sur plusieurs zones et moyenné afin d'avoir une bonne détermination de la densité surfacique des nanoparticules. Ces valeurs sont données dans le tableau IV.2. Les erreurs sur le comptage ont été estimées à 10 %.

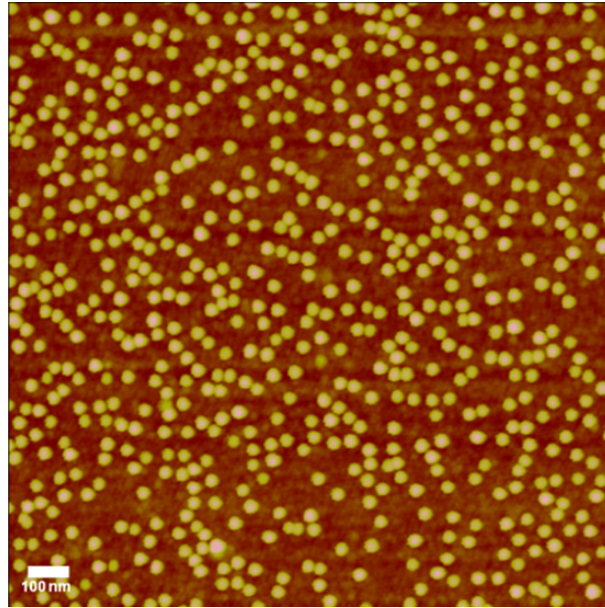


FIGURE IV.2 – Image de topographie AFM d' $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$  de l'échantillon PEI/(PSS/PAH)<sub>3</sub>/AuNP. La barre blanche représente 100 nm.

### IV.2.2 Réflectivité des rayons X

Les mesures de réflectivité des échantillons aux rayons X permettent de déterminer l'épaisseur de films minces avec une très grande précision. Cette technique est voisine de l'ellipsométrie, car basée sur les mêmes principes : collection du rayon réfléchi, analyse par des modèles de milieu stratifié. Elle en diffère cependant car les milieux matériels ont un indice optique très proche de celui du vide à ces fréquences élevées (de l'ordre de  $10^{18}$  Hz). En effet, les électrons eux-mêmes peinent à suivre ces variations rapides de champ, et la réponse du milieu est donc très faible. Pour traduire ce fait, les indices optiques s'écrivent dans le domaine des rayons X,

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta, \quad (\text{IV.2})$$



où  $\delta$  et  $\beta$  sont de l'ordre de  $10^{-6}$ .

Ainsi, dans ce type d'expérience, la connaissance de la partie réelle des indices est de moindre importance [125].

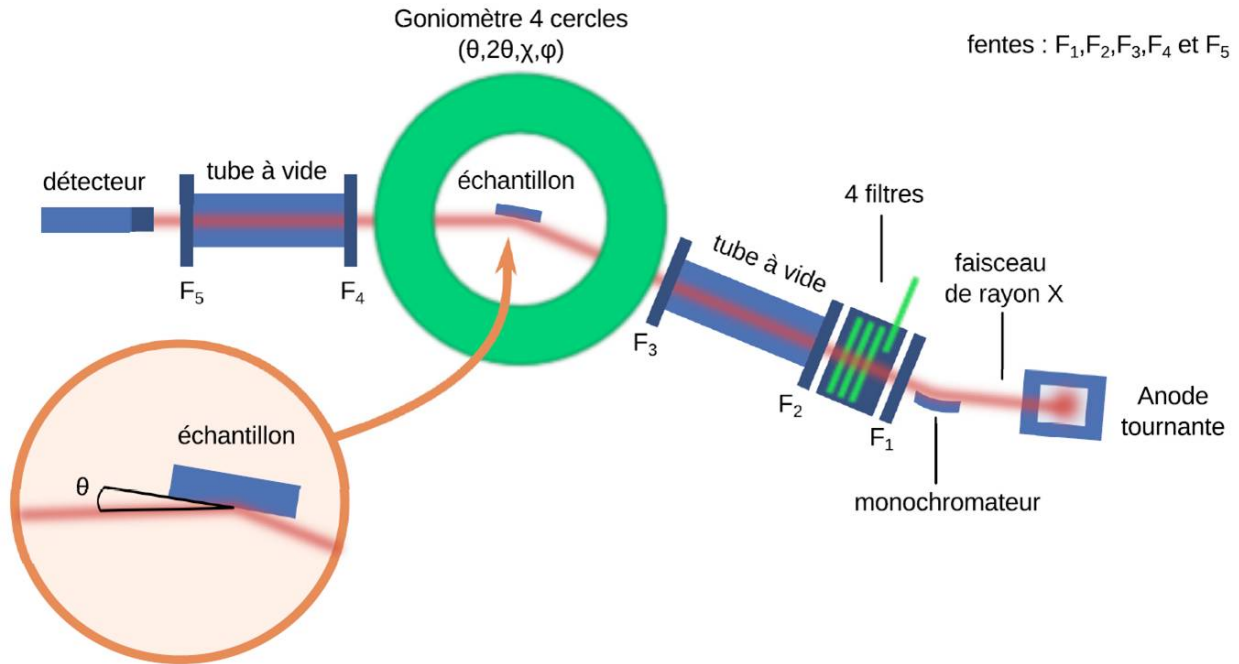


FIGURE IV.3 – Schéma du montage de réflectivité des rayons X (en vue de dessus).

### Montage expérimental

Le montage utilisé a été développé au Centre de Recherche Paul Pascal. Il est présenté sur la figure IV.3. Le générateur de rayons X est composé d'une anode tournante de cuivre Rigaku<sup>®</sup> MM007HF supportant une puissance de 1200W et produisant une source de  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ . La partie en amont de l'échantillon est fixe. Trois des angles contrôlés par un goniomètre 4 cercles motorisé permettent d'orienter l'échantillon par rapport au faisceau incident ( $\theta$ , d'axe de rotation vertical,  $\chi$  et  $\psi$ , d'axes de rotation horizontaux). Le quatrième angle,  $2\theta$ , contrôle la position du détecteur, sachant que  $\theta$  correspond à l'angle d'incidence du faisceau. Ce choix de positionner le détecteur à  $2\theta$  permet de collecter le faisceau réfléchi en condition spéculaire. Le monochromateur, constitué d'un miroir multicouche parabolique Osmic, placé à la sortie de la source de rayons X, sélectionne la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  du cuivre  $\lambda_{K_{\alpha}} = 0,154 \text{ nm}$ . La succession de fentes F1 à F3 permet de fixer les dimensions du faisceau, dans notre cas, à une largeur de 0,25 mm et une hauteur de 2 mm. L'intensité du faisceau réfléchi est collectée par un détecteur solide à semi-conducteur Amptek<sup>®</sup>. Les 4 filtres placés sur le trajet du faisceau incident jouent le rôle de densité et permettent d'ajuster l'intensité collectée afin qu'elle corresponde au régime de réponse linéaire. Les tubes à vide placés avant et après l'échantillon permettent de limiter l'absorption des rayons X par l'air.

### Mesures de réflectivité et analyse du signal

Les mesures de réflectivité sont faites en incidence rasante, typiquement entre  $0,2^{\circ}$  et  $2,5^{\circ}$ , en condition spéculaire. L'intensité du faisceau réfléchi est mesurée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ . Elle décroît au fur et à mesure que l'angle augmente. Du fait de l'incidence rasante, la taille du spot sur l'échantillon est très grande. Son étalement est compris entre 1,2 cm et 12 cm selon la valeur de  $\theta$ , c'est-à-dire toujours plus grand que la taille des échantillons.

Le traitement des résultats se fait à l'aide d'un modèle de milieu stratifié, où les différentes couches sont caractérisées par leur densité électronique. La démarche est la même qu'en ellipsométrie, puisque le coefficient de réflexion des différentes couches est calculé et la réflectance du système global est déduite. Du fait de la longueur d'onde très réduite des rayons X (0,154 nm), la résolution de la technique est de l'ordre de l'angström, ce qui est suffisant pour percevoir la rugosité des couches même dans le cas de

surfaces solides très bien définies. Cette rugosité, qui peut avoir plusieurs origines physiques (véritables variations de la hauteur de la surface, variations continues de la densité électronique à cette échelle, etc.), peut être prise en compte dans le modèle de milieu stratifié.

Les systèmes à étudier comportent une couche de nanoparticules d'or dans l'air. De par la très grande résolution de la technique, le profil électronique lié à la géométrie sphérique des nanoparticules peut être retranscrit. Nous discrétisons le système en trois couches : une correspond à une couche de polymère pur, une seconde à une couche mixte polymère/or et une troisième à un mélange or/air, avec un profil (en pratique, une rugosité effective) susceptible de reproduire la forme sphérique des nanoparticules. Ce modèle peut être simplifié en un modèle à deux couches s'il apparaît que la couche mixte n'est pas nécessaire au bon ajustement des données expérimentales.

Un exemple d'ajustement sur les échantillons comportant 3 et 6 bicouches de PSS/PAH est donné sur la figure IV.4. On en tire alors les profils de densité électronique présentés sur la figure IV.5. Sur ceux-ci, on peut identifier les différentes zones correspondant aux couches. La première, située avant l'origine, correspond au substrat de silicium. Les hautes valeurs de sa densité électronique s'expliquent par son caractère semi-conducteur. La couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) ainsi que la couche de polymères correspondent à la seconde « marche ». Dans le cas du  $(\text{PSS/PAH})_3$ , la troisième marche, moins marquée, retranscrit la couche de nanoparticules dans l'air. Une couche mixte est présente dans le profil de densité électronique correspondant à l'échantillon  $(\text{PSS/PAH})_6$ . Elle résulte du chevauchement des deux couches adjacentes du fait de leur rugosité. La faible densité en nanoparticules explique que, bien que l'or ait une forte densité électronique, la densité de cette couche est inférieure à celle des autres.

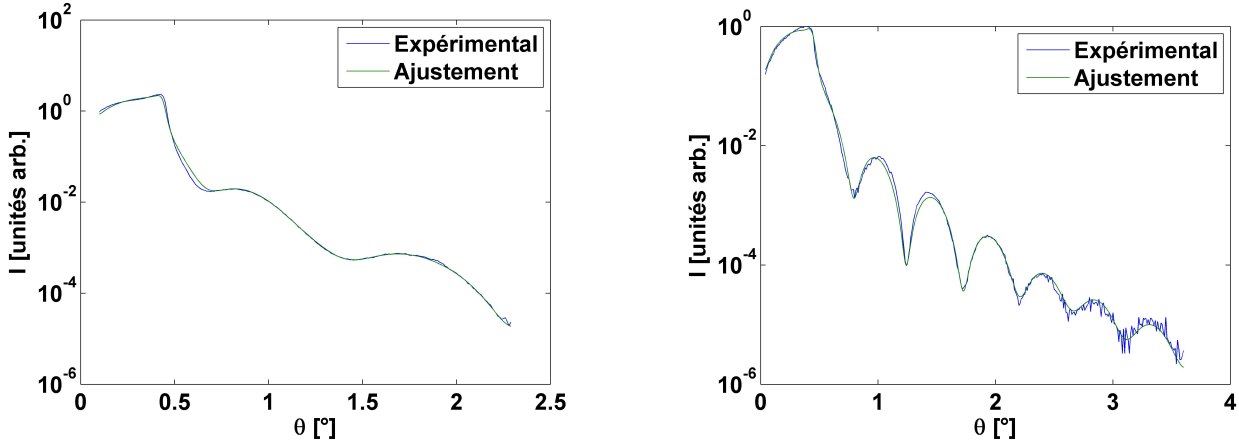


FIGURE IV.4 – Intensité du faisceau réfléchi (en bleu) et ajustement (en vert) en fonction de l'angle d'incidence pour l'échantillon [Gauche]  $(\text{PSS/PAH})_3$ , [Droite]  $(\text{PSS/PAH})_6$ .

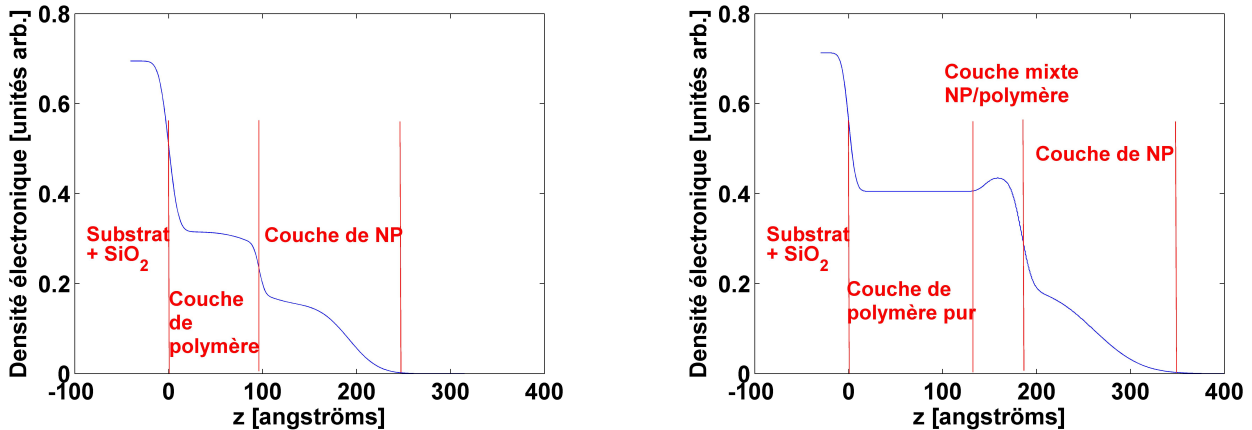


FIGURE IV.5 – Profil de densité électronique de l'échantillon [Gauche]  $(\text{PSS/PAH})_3$ , [Droite]  $(\text{PSS/PAH})_6$ .

Grâce à ces profils de densité électronique, nous avons ainsi pu déterminer les épaisseurs de l'espaceur diélectrique pour les échantillons à 0, 1, 3 et 6 bicouches de PSS/PAH. Elles sont respectivement de  $H = 3, 3 \text{ nm}$ ,  $6, 1 \text{ nm}$ ,  $11, 8 \text{ nm}$  et  $20, 4 \text{ nm}$ .

Les profils de densité électronique possèdent une autre information importante. Ils permettent en effet de mesurer la distance entre les nanoparticules et le substrat, qui peut être différente de l'épaisseur de l'espaceur diélectrique, car les nanoparticules sont susceptibles de s'y enfoncer. Nous avons ainsi pu observer que les nanoparticules ne s'enfonçaient pas pour les échantillons à 0, 1 et 3 bicouches de PSS/PAH. En revanche, pour l'échantillon à 6 bicouches, nous avons constaté un enfoncement des nanoparticules de  $3 \text{ nm}$ .

Nous possédons maintenant toutes les informations structurales dont nous avons besoin pour faciliter l'analyse ellipsométrique de ces structures.

### IV.3 Étude optique des échantillons

Dans cette partie, nous présentons l'étude optique des systèmes expérimentaux de Z. Zheng. Ce dernier a effectué deux types de mesures, d'une part en spectrophotométrie sur les suspensions de nanoparticules afin de les caractériser en sortie de synthèse et avant incorporation dans les échantillons ; et d'autre part en ellipsométrie spectroscopique sur les échantillons finalisés, afin de mesurer les propriétés plasmoniques des particules à plus ou moins proche distance du substrat. À partir de ces mesures brutes, j'ai effectué ensuite toutes les analyses présentées ici.

#### IV.3.1 Étude des nanoparticules d'or en suspension par spectrophotométrie

L'absorbance (densité optique) des suspensions de nanoparticules d'or en sortie de synthèse a été mesurée par spectrophotométrie.

Comme décrit en partie II.3.3, les propriétés optiques de l'or sont modifiées lorsque celui est sous la forme de nanoparticules. Les effets de confinement des électrons par la surface des nanoparticules deviennent non négligeables. En l'absence de consensus théorique sur la relation entre la taille des nanoparticules et le libre parcours moyen des électrons, ce sont ces mesures de spectrophotométrie qui nous permettent d'ajuster ce dernier expérimentalement.

Le spectrophotomètre permet de mesurer l'intensité d'un faisceau lumineux traversant une cuve de largeur  $d = 1 \text{ cm}$ . L'intensité dans l'air  $I_0$  est prise comme référence. On obtient dans un premier temps les transmittances du solvant  $T_{\text{solvant}}$  et de la suspension  $T_{\text{suspension}}$ ,

$$T_{\text{solvant}} = \frac{I_{\text{solvant}}}{I_0}, \quad (\text{IV.3a})$$

$$T_{\text{suspension}} = \frac{I_{\text{suspension}}}{I_0}. \quad (\text{IV.3b})$$

L'absorbance  $A$  se définit alors comme

$$A = -\log \left( \frac{T_{\text{suspension}}}{T_{\text{solvant}}} \right), \quad (\text{IV.4})$$

elle est liée à la présence des nanoparticules dans le solvant et s'exprime avec la section efficace d'absorption par la loi de Beer-Lambert :

$$A \ln 10 = \sigma_{\text{abs}} N_{\text{Au}} d, \quad (\text{IV.5})$$

où  $N_{\text{Au}}$  est la densité en or de la suspension. Cette dernière peut se reformuler à l'aide de la fraction volumique de la suspension  $f_i$ ,

$$N_{\text{Au}} = \frac{f_i}{V_{\text{NP}}}, \quad (\text{IV.6})$$

où  $V_{\text{NP}}$  est le volume d'une nanoparticule de  $14 \text{ nm}$  de diamètre. La valeur de  $f_i$  est donnée par la formule IV.1 ou devient un paramètre ajustable pour des suspensions qui ont été centrifugées.



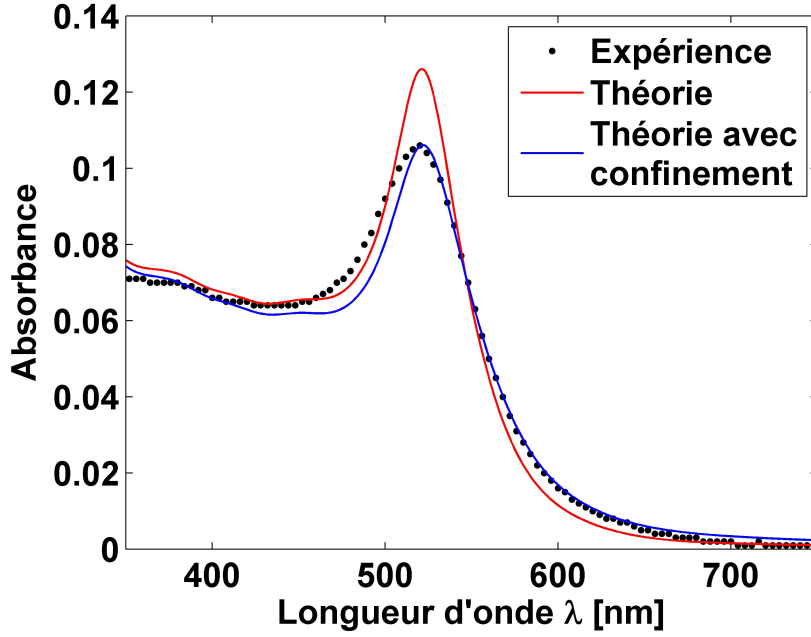


FIGURE IV.6 – Courbes d'absorbance d'une suspension de nanoparticules en fonction de la longueur d'onde, comparée à la courbe théorique calculée sans et avec confinement. La longueur de confinement trouvée pour reproduire au mieux la courbe expérimentale est  $L_{\text{surf}} = 10,2$  nm.

Nous rappelons (voir section II.3.3) que la prise en compte des effets du confinement des électrons par la surface des nanoparticules se fait en modifiant la contribution des électrons libres aux propriétés optiques. Le modèle de Drude décrivant cette contribution est modifié au sein des données expérimentales de Johnson et Christy [90] selon la formule (II.105), donnant les propriétés optiques  $\varepsilon_p$  de l'or confiné,

$$\varepsilon_p = \varepsilon^{\text{JC}} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\gamma_0 + \frac{v_F}{L_{\text{surf}}})\omega}.$$

On en déduit alors la section efficace d'absorption des nanoparticules grâce à (II.122b), puis l'absorbance théorique correspondante via (IV.5). La longueur de confinement permettant d'ajuster l'absorbance trouvée expérimentalement est  $L_{\text{surf}} = 10,2$  nm.

### IV.3.2 Étude optique des échantillons finaux

Dans cette partie, nous présentons les analyses que nous avons menées sur les mesures ellipsométriques des échantillons afin d'extraire les propriétés effectives des monocouches de nanoparticules sur les différents tapis de polymères, puis l'extraction que nous avons effectuée pour tirer les valeurs des sections efficaces de ces nanoparticules dans les différents échantillons (correspondant à différentes distances au substrat).

#### IV.3.2.1 Ellipsométrie spectroscopique

La technique d'ellipsométrie ne nous permet pas de trouver directement les propriétés optiques des nanoparticules d'or. Nous commençons par décrire la couche constituée des nanoparticules et de l'air par un milieu effectif pour lesquelles nous cherchons les valeurs de l'indice optique. Les propriétés optiques des polymères formant le tapis sous les particules ont été déterminées au préalable par ellipsométrie sur des échantillons analogues sans nanoparticules (en ce qui concerne les propriétés des deux polymères PSS et PAH, le contraste d'indice est suffisamment faible pour pouvoir considérer la bicouche complète PSS/PAH comme un seul milieu optique). L'épaisseur de l'espaceur complet a été déterminée par réflectivité des rayons X, comme expliquée dans la section précédente. Ainsi, seules les propriétés de la couche effective de particules sont inconnues.

Les mesures ellipsométriques ont été réalisées pour des angles d'incidence de  $50^\circ$  à  $70^\circ$  par pas de  $2,5^\circ$ , sur la gamme spectrale [260 nm, 2066 nm], pour chaque échantillon. Le modèle ellipsométrique construit pour l'analyse des données est une juxtaposition d'un substrat de silicium, d'une couche de silice, d'une couche de PEI, d'une couche continue de PSS/PAH et du milieu effectif, comme illustré par la figure IV.7. Nous extrayons ensuite les propriétés optiques de la couche air/nanoparticules ont été extraites par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ . La première question à se poser, cependant, est celle de l'épaisseur  $D$  de la couche effective étudiée, à rentrer dans l'inversion. Cette question n'a en soi rien de trivial comme nous allons le montrer.

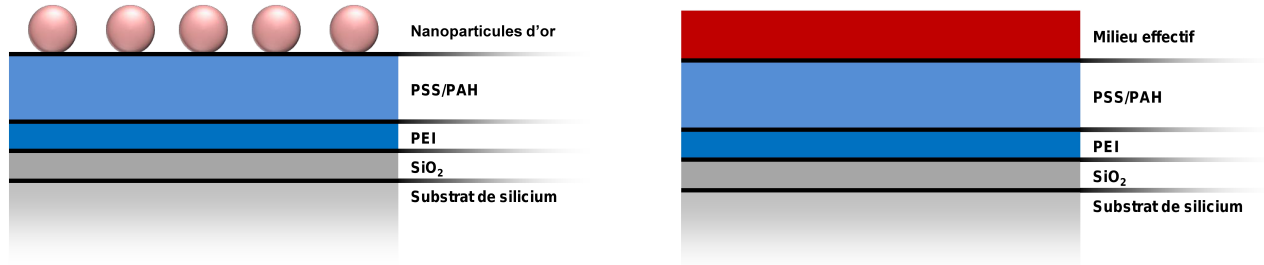


FIGURE IV.7 – [Gauche] Rappel de la structure des échantillons et [Droite] modèle ellipsométrique employé pour leur analyse.

#### Questionnement sur l'épaisseur du milieu effectif à prendre dans l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$

Nous rappelons que la procédure d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ , décrite section III.1.7.2, consiste à ajuster directement la valeur de l'indice optique  $\tilde{n}$  d'un milieu, pour chaque longueur d'onde de mesure, afin d'approcher les réponses ( $I_s, I_c$ ) expérimentales à différents angles. Le passage de  $\tilde{n}$  à ( $I_s, I_c$ ) se fait via un modèle ellipsométrique (voir figure IV.7) pour lequel l'épaisseur  $D$  du milieu aux propriétés inconnues doit être spécifiée. Cependant, nous ne savons pas quel sens donner à cette épaisseur dans le cas d'une monocouche de particules. La couche est-elle délimitée par le sommet des nanoparticules ? Par leur centre de masse ? Par autre chose ? Au-delà des perturbations apportées par les conditions expérimentales (désordre de position verticale des nanoparticules, polydispersité, etc.), il n'est ainsi pas certain que nous puissions définir rigoureusement, pour l'optique, une épaisseur effective pour un tel milieu fin ( $D \ll \lambda$ ) idéal constitué d'air et de sphères métalliques.

Nous avons ainsi réalisé onze inversions en faisant varier la valeur de l'épaisseur choisie pour le milieu effectif de 10 à 20 nm (encadrant ainsi le diamètre nominal des nanoparticules de 14 nm). Pour chaque inversion, nous exploitons les données expérimentales à tous les angles d'incidence simultanément. On obtient alors les courbes présentées sur la figure IV.8. On peut y observer la résonance des nanoparticules dans l'air, se traduisant par une brusque variation de l'indice de réfraction autour de l'unité. Il n'est pas possible de distinguer une épaisseur "plus exacte" qu'une autre à partir de ces inversions car les  $\chi^2$  obtenus sont sensiblement les mêmes.

On observe que les propriétés optiques obtenues varient sensiblement avec l'épaisseur supposée pour la couche de milieu effectif. Calculons la différence de phase  $D(\tilde{n} - 1)$  : ses parties réelle ( $D(n - 1)$ ) et imaginaire ( $Dk$ ) traduisent respectivement le retard de phase et l'atténuation d'une onde à la traversée du milieu effectif par rapport à la traversée d'une lame d'air de même épaisseur. De manière intéressante, la figure IV.9 montre que renormalisés ainsi, tous les résultats des inversions aux différentes épaisseurs se superposent. Il apparaît donc que le retard de phase et l'atténuation globaux de la couche sont les véritables invariants optiques de ces systèmes de monocouches, plutôt que l'épaisseur du milieu effectif et son indice optique, qui, pris séparément, restent indéterminés, dans le sens où l'inversion ellipsométrique ne permet pas de sélectionner un jeu de valeur plus pertinent qu'un autre (dans la gamme explorée  $10 < D < 20$  nm). Ainsi, la notion d'indice perd donc son sens, ou alors il faut en toute rigueur considérer l'ensemble {épaisseur ; indice optique associé} pour décrire avec justesse le système du point de vue optique.

Comme nous allons le voir immédiatement, cette difficulté dans la description des monocouches de particules ne constitue pas un obstacle pour la suite du travail.

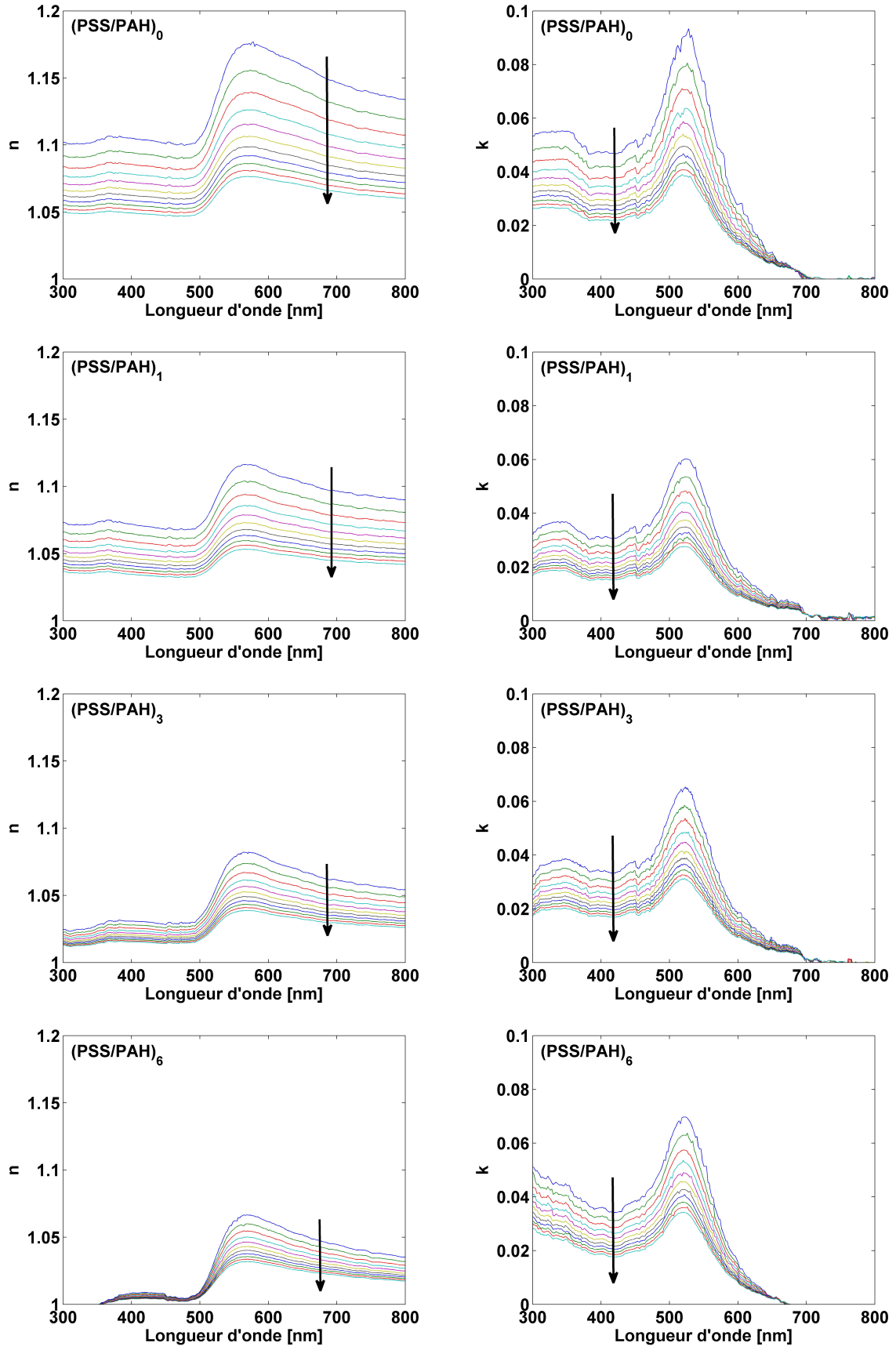


FIGURE IV.8 – [Gauche] Graphiques donnant l'indice de réfraction  $n$  et [Droite] l'indice d'extinction  $k$  extraits en fonction de la longueur d'onde pour les quatre échantillons. Les dix courbes correspondent aux extractions faites avec une épaisseur de milieu effectif  $D$  variant de 10 à 20 nm. La flèche indique les valeurs d'épaisseur croissantes.

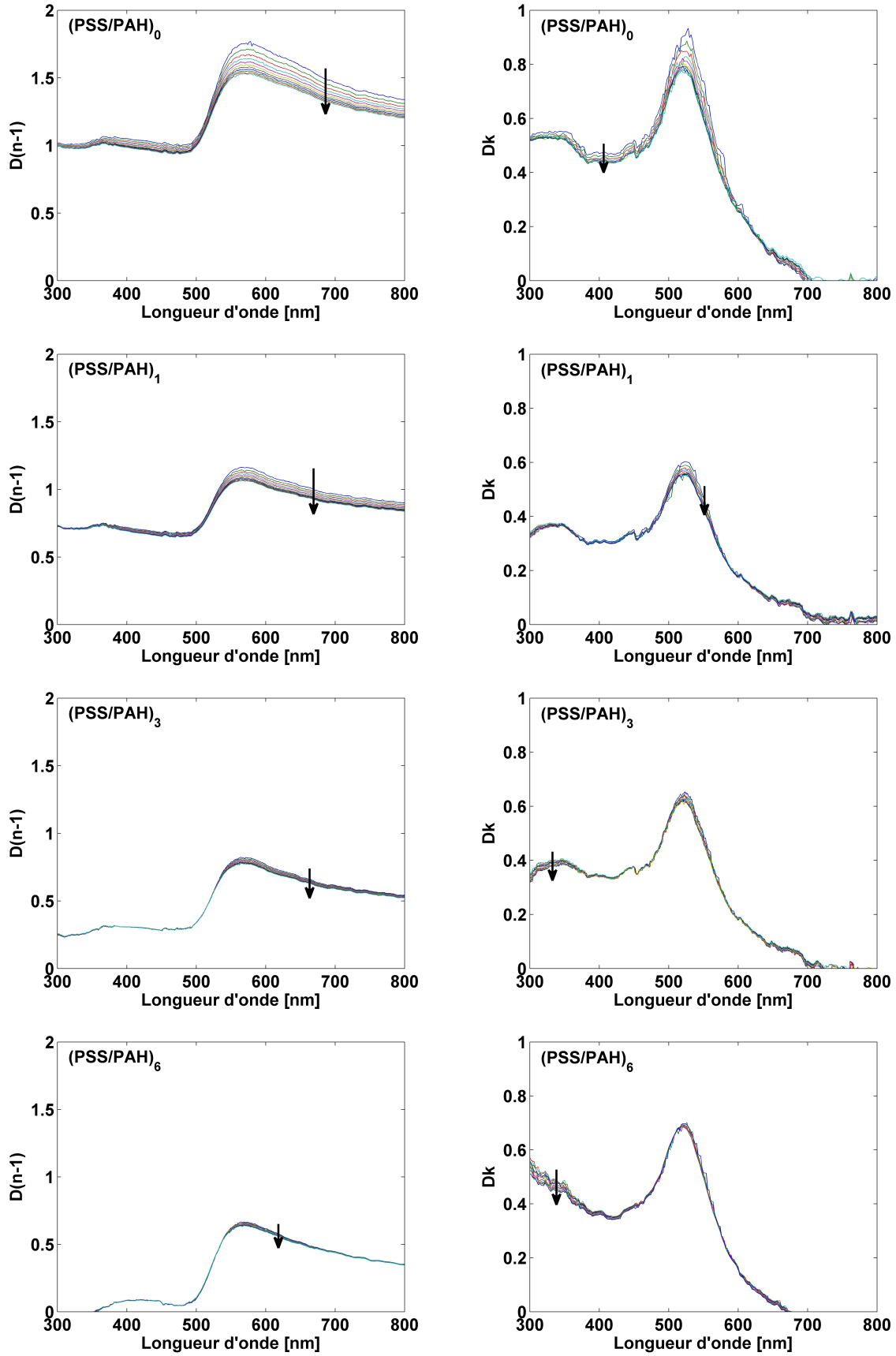


FIGURE IV.9 – [Gauche] Graphiques correspondant au produit  $D(n-1)$  et [Droite]  $Dk$  extraits en fonction de la longueur d'onde pour les quatre échantillons. Les dix courbes correspondent aux extractions faites avec une épaisseur de milieu effectif  $D$  variant de 10 à 20 nm. La flèche indique les valeurs d'épaisseur croissantes.

### IV.3.2.2 Section efficace : résultats expérimentaux et discussion

Nous nous intéressons en réalité aux propriétés plasmoniques des nanoparticules elles-mêmes plutôt qu'aux propriétés effectives de la monocouche. Nous souhaitons donc remonter à la quantité physique fondamentale caractérisant la réponse physique des nanoparticules, c'est-à-dire à leur section efficace d'absorption.

Pour cela, nous nous intéressons à l'absorption d'une onde plane en décrivant le phénomène de deux façons :

- d'une part, lorsque cette onde plane traverse un milieu suffisamment dilué constitué de nanoparticules absorbantes mais dont la diffusion est négligeable, on peut appliquer la loi de Beer-Lambert. L'éclairement s'exprime sous la forme

$$I = I_0 e^{-DN_V \sigma_{\text{abs}}}, \quad (\text{IV.7})$$

où  $N_V$  est la densité volumique de nanoparticules et  $D$  l'épaisseur du milieu traversé ;

- d'autre part, lorsque cette onde plane traverse un milieu dont l'indice d'extinction vaut  $k$ , son atténuation s'écrit

$$I = I_0 e^{-4\pi k D / \lambda}. \quad (\text{IV.8})$$

L'identification de ces deux expressions permet d'exprimer la relation entre les propriétés des nanoparticules d'or individuelles et celles du milieu effectif. Ainsi,

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{Dk}{N_S}, \quad (\text{IV.9})$$

où l'on a introduit  $N_S = DN_V$  la densité surfacique des nanoparticules<sup>1</sup>.

Nous remarquons avec intérêt que la section efficace est reliée au produit  $Dk$  de la couche, c'est-à-dire directement à l'un des invariants que nous venons de mentionner, obtenus en ellipsométrie. Ainsi, la difficulté évoquée de définition de l'épaisseur  $D$  pour la monocouche n'est en rien problématique dans le cas qui nous intéresse.

Les résultats obtenus pour la section efficace d'absorption sont présentés sur la figure IV.10. La résonance plasmonique se manifeste par le pic d'absorption présent aux alentours de 520 nm. On remarque que pour les trois espaceurs les plus épais, les courbes se superposent remarquablement bien. En revanche, pour l'espaceur diélectrique le plus fin de 3,3 nm, la section efficace est bien plus importante. La proximité immédiate du substrat de silicium semble donc entraîner une exaltation de la section efficace.

## IV.4 Discussion des résultats expérimentaux

Afin de discuter ces résultats expérimentaux, nous les comparons aux sections efficaces prédites pour des nanoparticules dans le vide et au voisinage d'un substrat, par la théorie des dipôles image (présentée dans la section II.5). L'ensemble des courbes obtenues est présenté sur la figure IV.11. Nous discuterons aussi de l'impact de deux sources d'erreur expérimentale possibles.

### Cas des nanoparticules loin du substrat

Dans un premier temps, nous pouvons comparer les valeurs théoriques de la section efficace d'une nanoparticule dans le vide avec le résultat expérimental correspondant à un échantillon à large espaceur diélectrique  $H = 20,4 \text{ nm}$  (nanoparticules loin du substrat). Il s'agit respectivement des courbes bleues continue et discontinue de la figure IV.11. La courbe théorique (continue) est calculée à partir de l'équation (II.122b) dans laquelle on utilise les propriétés optiques de l'or confiné, avec  $L_{\text{surf}} = 10,2 \text{ nm}$  (voir section II.3.3). L'accord est correct sans être parfait, mais relativement satisfaisant dans la mesure où la théorie ne prend pas en compte la présence d'une couche diélectrique, ni les couplages éventuels résultant de la répartition aléatoire des nanoparticules à la surface des échantillons. Les nanoparticules loin du substrat présentent donc une réponse plasmonique classique (non perturbée).

1. Ce raisonnement a été mené pour une onde en incidence normale. En incidence oblique, les exposants des équations (IV.7) et (IV.8) doivent être corrigés d'un facteur géométrique. Cependant, ces modifications se compensent lors de l'établissement de la relation (IV.9), qui est donc valable à toute incidence.

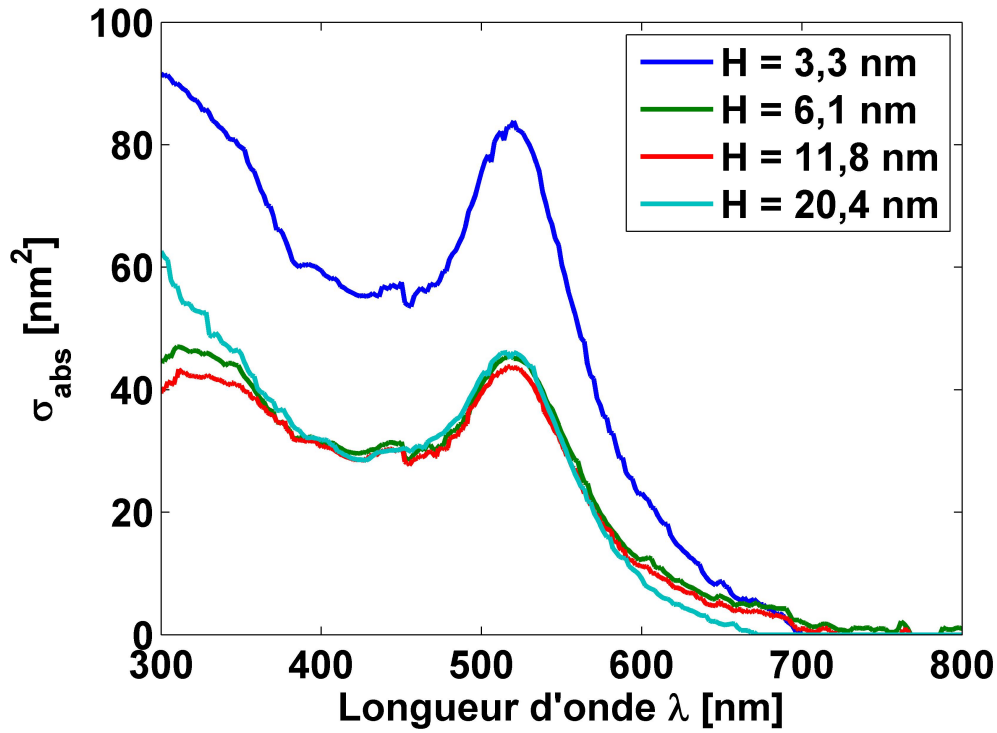


FIGURE IV.10 – Courbes présentant les sections efficaces obtenues expérimentalement en fonction de la longueur d'onde, pour quatre épaisseurs  $H$  de l'espaceur diélectrique correspondant aux quatre échantillons de Zhiqiang Zheng.

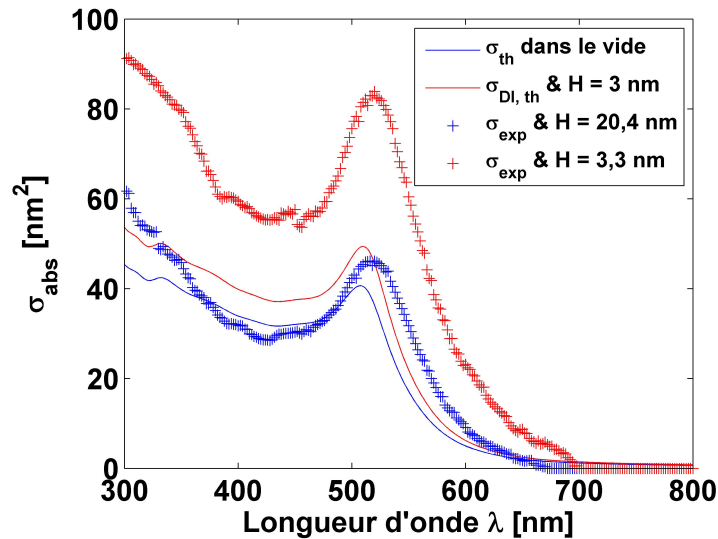


FIGURE IV.11 – Comparaison des courbes de section efficace expérimentales (en croix) pour deux espaceurs diélectriques, et des courbes théoriques (en trait continu) prédites par la théorie des dipôles image pour plusieurs distances nanoparticule-substrat. La courbe théorique de la section efficace pour une nanoparticule dans le vide est aussi tracée. Le diamètre pris pour les nanoparticules est 14 nm.

### Cas des nanoparticules proches du substrat

Dans le cas de l'espaceur le plus fin ( $H = 3,3\text{nm}$ ), nous constatons que la section efficace est exaltée par rapport à celle que possèdent les nanoparticules loin du substrat. Afin d'essayer de décrire cette exaltation, nous nous servons de la théorie des dipôles image (présentée en section II.5). Nous avons ainsi calculé la section efficace d'une nanoparticule proche d'une interface Air/Silicium. Précisons que les conditions d'illumination correspondant à la technique d'ellipsométrie mènent à une combinaison complexe des composantes parallèle et perpendiculaire de la polarisabilité dans le calcul de la section efficace. Pour simplifier, nous n'avons pris ici en compte que la composante perpendiculaire, qui aboutit à l'exaltation la plus importante, afin de se mettre dans les conditions où l'effet des dipôles image est le plus fort possible pour la figure IV.11.

Pour un espacement de 3 nm, elle correspond à la courbe continue rouge, et doit être comparée à la courbe discontinue rouge donnant la section efficace expérimentale exaltée, pour l'espaceur le plus fin. Nous pouvons voir que l'exaltation est clairement sous-estimée.

### Influence de l'épaisseur du tapis de polymère au sein du modèle ellipsométrique dans l'extraction de la section efficace

Comme nous l'avons expliqué dans la partie de l'étude structurale, l'épaisseur du tapis de polymère a été déterminée par réflectivité des RX, mesure qui fait une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon. La mesure ellipsométrique se fait sur une aire plus restreinte, ainsi l'épaisseur réelle  $H$  perçue à l'ellipsomètre peut en différer. Ce paramètre est forcément critique, puisqu'il va moduler l'intensité du couplage entre les particules et le substrat et donc, l'intensité de l'exaltation observée.

Pour connaître l'impact sur la section efficace extraite d'une sur- ou sous-estimation de l'épaisseur de tapis de polymères dans le modèle ellipsométrique (figure IV.12), nous avons exploré deux cas-limites.

Tout d'abord, nous épaississons délibérément la couche de PEI du système le plus mince (ne comportant pas de bicouches PSS-PAH), qui présente l'effet d'exaltation qui nous intéresse : les particules étant progressivement éloignées du substrat, l'amplitude globale de la section efficace extraite (courbe en cercles noirs de la figure IV.11) diminue alors ; pour qu'elle finisse par rejoindre la courbe de section efficace non exaltée (points bleus), il faut faire passer l'épaisseur de la couche de PEI de 1,3 à 6,3 nm. Il s'agit d'une très forte variation d'épaisseur, totalement irréaliste, très largement au-delà des marges d'erreur expérimentales.

Inversement, nous pouvons aussi diminuer l'épaisseur de la couche de PSS/PAH du système PEI/(PSS/PAH)<sub>3</sub>/AuNP, afin de rapprocher les particules du substrat et faire remonter les valeurs de section efficace de la courbe non-exaltée : pour que les courbes non-exaltées rejoignent la courbe exaltée, il faut alors que l'épaisseur de PSS/PAH passe de 9,3 à 3,3 nm (superposition de la courbe en cercles verts avec la courbe en points rouges). Encore une fois, une telle erreur sur l'épaisseur de l'espaceur diélectrique est totalement irréaliste.

Nous en concluons qu'une erreur sur l'épaisseur du tapis diélectrique ne peut en aucun cas expliquer la totalité de l'exaltation observée sur la figure IV.11. Néanmoins, une telle erreur doit introduire une certaine marge d'incertitude sur les valeurs extraites pour les sections efficaces, marge qu'il est cependant très difficile de quantifier.

### Barres d'erreur liées aux erreurs de décompte des nanoparticules.

Une seconde source d'erreur jouant directement sur les valeurs extraites de la section efficace est liée au décompte du nombre de particules sur les images réalisées par AFM (section IV.2.1) : elles peuvent être estimées à environ 10 %. Cette erreur se répercute directement sur l'amplitude des sections efficaces extraites (cf équation (IV.9)) à hauteur de 10 % également. Nous la reportons sur la figure IV.13, où nous pouvons constater qu'elle ne suffit pas non plus à remettre en cause l'effet observé. Ici encore, l'appréciation quantitative de la marge d'erreur sur le décompte est difficile, aussi les 10 % doivent être considérés comme indicatifs.

## Conclusion

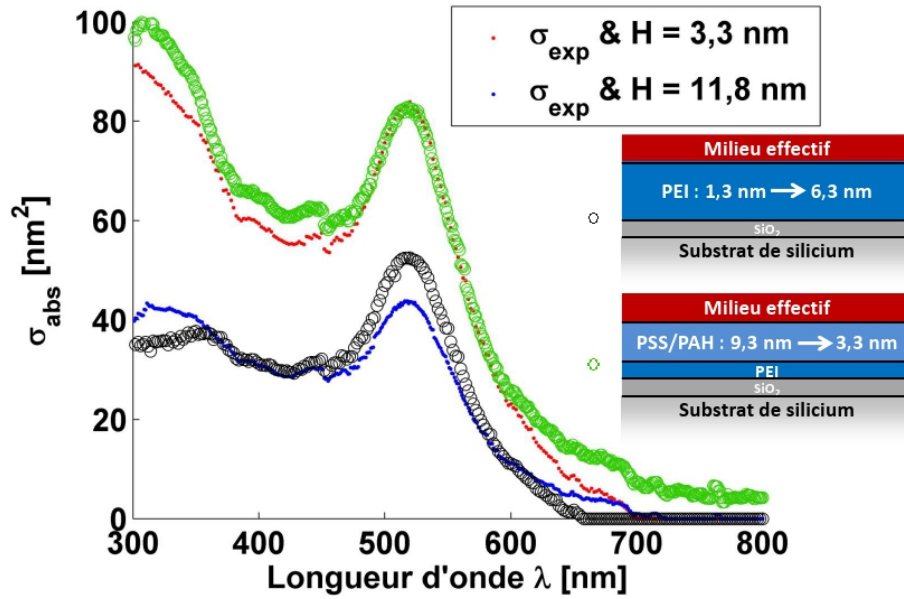


FIGURE IV.12 – Sections efficaces obtenues en modifiant les modèles ellipsométriques nécessaires à leur extraction. Les courbes en croix correspondent aux courbes expérimentales présentées sur la figure IV.10, et les cercles sont associés aux modèles ellipsométriques représentés.

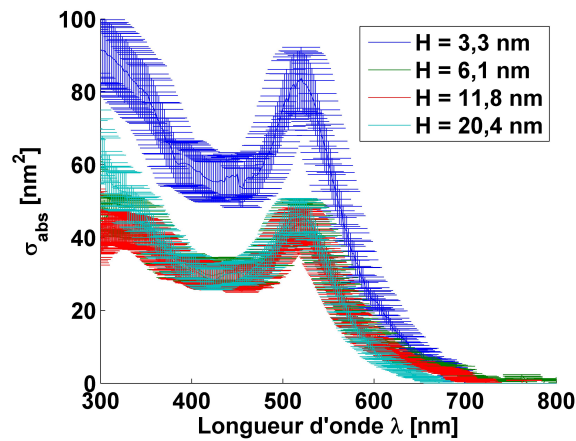


FIGURE IV.13 – Courbes expérimentales des sections efficaces extraites avec les barres d'erreur (verticales) dues aux erreurs de décompte des nanoparticules.



Nous venons de montrer expérimentalement que la section efficace de nanoparticules d'or était exaltée lorsque celles-ci sont placées à proximité d'un substrat de silicium. Nous avons invoqué plusieurs sources d'erreur expérimentale, qui peuvent faire varier l'intensité de l'effet observé, sans pour autant pouvoir le gommer. Nous avons montré également que cet effet d'exaltation ne peut pas être décrit simplement par la théorie classique des dipôles image, même en tenant compte des erreurs expérimentales envisagées.

Pour comprendre la source d'une telle exaltation qui échappe à la théorie des dipôles image, nous pouvons envisager plusieurs autres effets possibles : tout d'abord de manière évidente, l'activation de multipôles d'ordre supérieur ; également, la présence de l'espaceur, qui introduit dans l'environnement proche de la particule un environnement diélectrique alors que la théorie des dipôles image suppose un espace vide entre les particules et le substrat ; enfin, la prise en compte des pertes dans le substrat ou le tapis lui-même, qui est décompté dans le cadre de l'analyse ellipsométrique comme partie intégrante de la section efficace d'absorption de la particule.

Etant donné la complexité de ces effets, et surtout de leur contribution combinée, nous avons décidé de mettre en place une approche numérique permettant de reproduire la situation expérimentale.

## IV.5 Investigation numérique

Dans cette partie, nous commencerons par décrire comment l'on met en place la simulation du problème électromagnétique d'une particule à proximité d'une interface, soumise à un rayonnement incident, et comment on en extrait les quantités physiques qui nous intéressent, en particulier, la section efficace d'absorption. Nous cherchons à mettre en évidence les effets de la proximité du substrat de silicium sur la section efficace des nanoparticules.

### IV.5.1 Description du design de simulation

Les simulations électromagnétiques sont réalisées à l'aide du logiciel HFSS<sup>®</sup> qui emploie la méthode des éléments finis (la partie III.2 présente cette méthode de manière plus détaillée). Le design de simulation est constitué d'une cellule unité de dimensions  $L_x = L_y = 100$  nm et  $L_z = 400$  nm. Une sphère de diamètre  $D = 14$  nm possédant les propriétés optiques de l'or confiné (comme décrit en section II.3.3) y est placée, au-dessus d'un empilement formé du tapis de polymère, d'épaisseur variable comme dans l'expérience, de 2 nm de silice et de 100 nm de silicium. Un waveport est placé à chaque extrémité de la cellule, le waveport supérieur permettant d'injecter l'onde plane excitatrice en incidence normale. Les conditions aux limites « Perfect E » et « Perfect H » sont appliquées sur les parois latérales de la cellule (illustré sur la figure IV.14), ce qui permet de périodiser la cellule latéralement. Ce type de simulation reproduit donc numériquement l'illumination en incidence normale d'un réseau carré infini de nanoparticules d'or de pas  $L_x = L_y = 100$  nm au-dessus de l'empilement sus-cité (cf figure IV.15).

Nous choisissons de générer le maillage à partir de la longueur d'onde de 507 nm, qui correspond à la résonance des nanoparticules. De cette manière, le champ proche de la nanoparticule est le plus intense et la maille en tient compte pour une résolution précise. Nous contraignons la longueur des segments des tétraèdres à ne pas dépasser 7 nm dans tout le volume de la cellule unité : cela représente 500000 tétraèdres dans toute la structure.

Une fois le maillage effectué, le logiciel résout numériquement les équations de Maxwell aux points déterminés par la maille pour les fréquences spécifiées par l'utilisateur. Afin de limiter les temps de calcul et les volumes de données générés, nous simulons dans la plupart des cas nos systèmes à cinq longueurs d'onde : 300, 400, 507, 520 et 666 nm. Les champs électrique et magnétique  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont alors déterminés dans tout le volume de la cellule unité à ces longueurs d'onde.

Nous commençons par effectuer quelques vérifications numériques préliminaires, en prenant le cas de particules posées directement sur le substrat de silice et silicium.

### Vérification de la possibilité de considérer la nanoparticule comme un objet individuel

L'objectif de ces simulations est de remonter numériquement à la section efficace d'absorption des nanoparticules en présence d'un substrat de silicium. Cette propriété physique caractérise la nanoparticule individuelle. Nous voulons donc nous assurer du caractère individuel de la réponse des

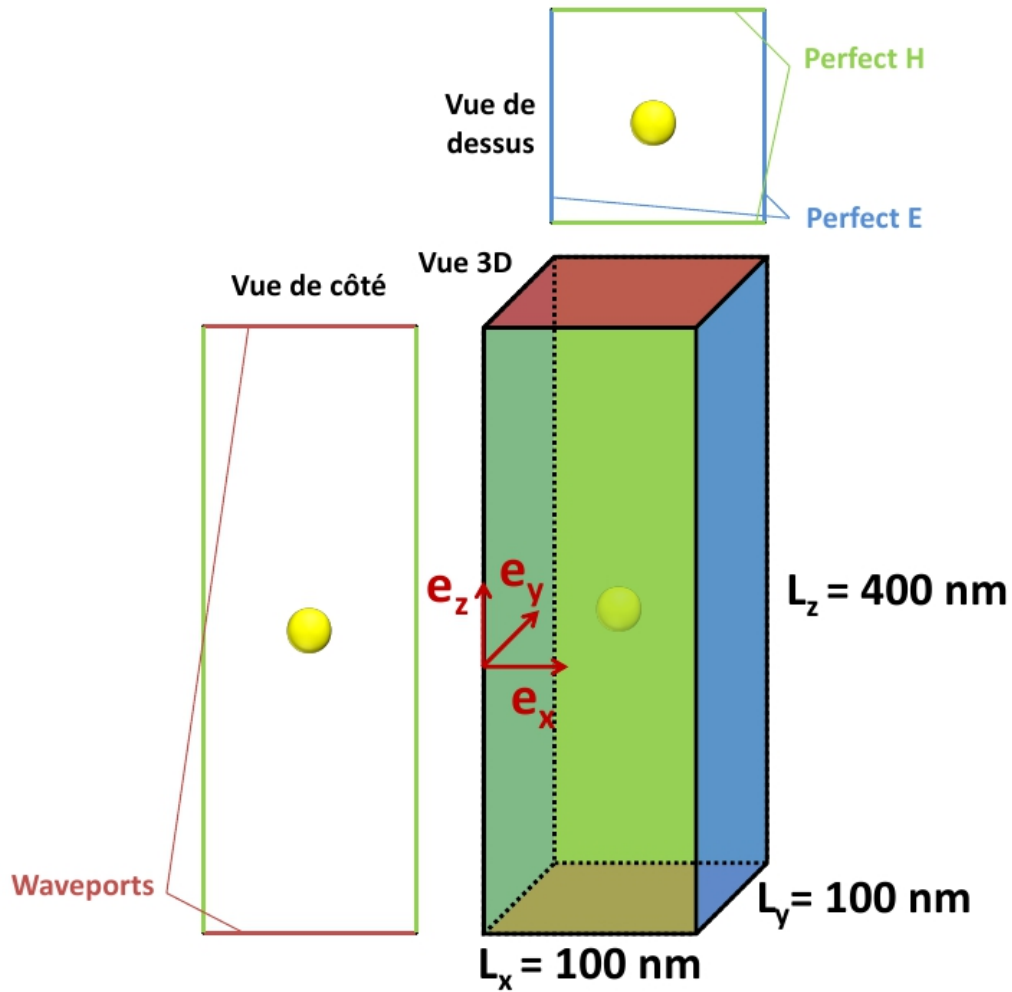


FIGURE IV.14 – Illustration d'un design de simulation. Le parallélépipède noir correspond à la cellule unité, dans laquelle une sphère jouant le rôle d'une nanoparticule est placée. Diverses conditions aux limites sont imposées sur les faces de la cellule, schématisées par les couleurs.

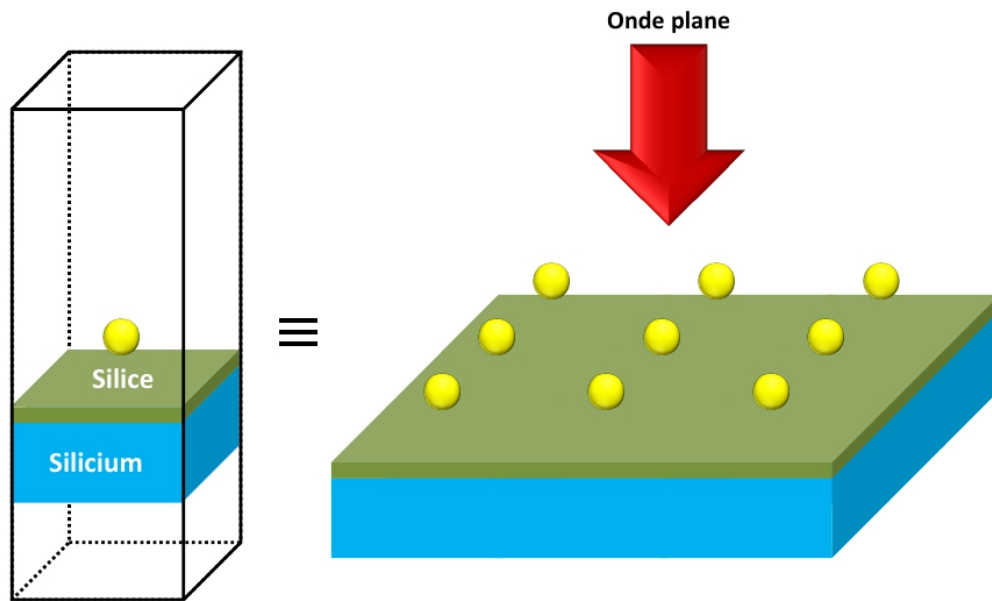


FIGURE IV.15 – Cellule unité et équivalent physique du système simulé. La conjugaison des waveports et des conditions aux limites Perfect E et Perfect H (non représentés sur la cellule) permet de simuler l'illumination en incidence normale d'un réseau carré infini de nanoparticules d'or au-dessus d'un empilement de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (pas de tapis de polymère).

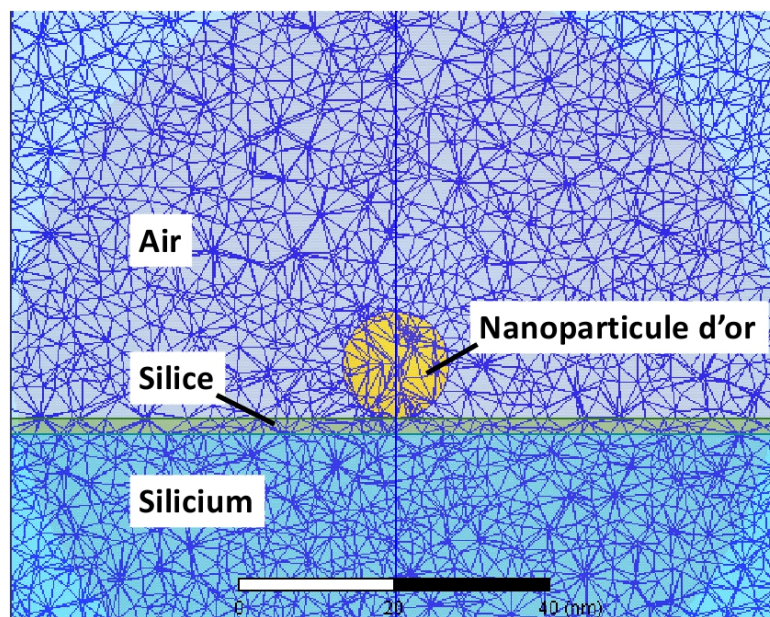


FIGURE IV.16 – Coupe de la cellule-unité et visualisation du maillage sous la forme d'un réseau de tétraèdres (représenté par des triangles en 2D).

nanoparticules même dans le réseau carré infini qu'elles forment. Pour cela, nous regardons la distribution des champs électriques à l'altitude du réseau de nanoparticules. Le résultat présenté sur la figure IV.17 nous montre que le champ proche d'une nanoparticule ne s'étend pas suffisamment pour affecter ses voisines, et que la valeur des champs en bord de cellule (donc à mi-distance de deux nanoparticules) est identique à ce qu'on obtiendrait sans nanoparticules. Le réseau est ainsi suffisamment dilué pour pouvoir considérer la nanoparticule à l'intérieur de la cellule-unité comme unique et sans couplage avec ses voisines.

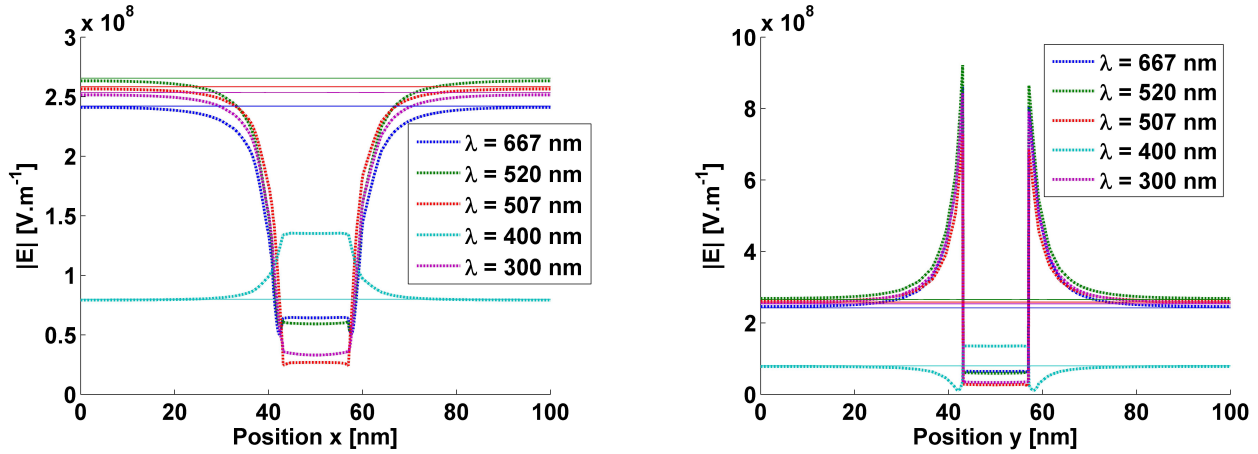


FIGURE IV.17 – Norme du champ électrique le long des axes (Ox) (à gauche) et (Oy) (à droite) passant par le centre de la nanoparticule. Les traits pleins et pointillés correspondent respectivement à l'absence et à la présence d'une nanoparticule placée au centre de la cellule-unité, pour les cinq longueurs d'onde de travail.

### Vérification de la possibilité de considérer le réseau de nanoparticules comme une perturbation du système {Onde plane ; empilement}

Pour mener à bien l'étude, il nous sera nécessaire de connaître la distribution de champ dans laquelle les nanoparticules sont plongées. Néanmoins, la présence même du réseau est susceptible de modifier cette distribution. Afin de savoir si le réseau peut être vu comme une perturbation du système, nous comparons la distribution des champs électriques au-dessus du substrat pour une large gamme de fréquences avec et sans le réseau de nanoparticules. Le résultat, présenté sur la figure IV.18, nous montre que la distribution de champ n'est pas modifiée par la présence du réseau (excepté au voisinage immédiat d'une nanoparticule). Ceci va de pair avec le fait que le réseau de nanoparticules est très dilué. Nous en concluons que loin des nanoparticules, le champ électrique au-dessus du substrat (et par conséquent en-dessous également, en raison des conditions aux limites liant les deux régions de champ) n'est pas globalement modifié par la présence des nanoparticules ; celles-ci ne sont que des perturbations vis-à-vis du flux incident. Cela sera important plus tard pour des besoins de normalisation des pertes.

### Effet du substrat d'épaisseur finie

Une difficulté que nous avons rencontrée est que le design de simulation que nous utilisons pour mener à bien l'étude ne permet pas de simuler la réponse d'un substrat semi-infini de silicium. Nous nous heurtons pour cela à une contrainte du logiciel : une onde qui pénètre dans le substrat se propage indéfiniment à l'intérieur sans possibilité de retour vers la surface, elle est « perdue ». Puisqu'il est impossible d'introduire directement dans le design un milieu d'épaisseur infinie, nous devons utiliser une condition aux limites supplémentaire pour « perdre » l'onde. Pour ce genre de problème numérique, la condition aux limites traditionnellement utilisée est la PML, ou Perfectly Matched Layer. Il s'agit d'une couche finie d'un matériau fictif dont les propriétés optiques sont calculées spécifiquement pour absorber efficacement toute onde incidente, sans pour autant générer de réflexions. Il est cependant absolument nécessaire de tenir compte des propriétés optiques du milieu interfacé avec la PML pour que celle-ci puisse jouer son rôle, or cette fonctionnalité ne semble pas exister à l'heure actuelle dans le logiciel que nous utilisons. Nous avons essayé d'utiliser d'autres conditions aux limites disponibles mais sans jamais parvenir à un résultat satisfaisant.

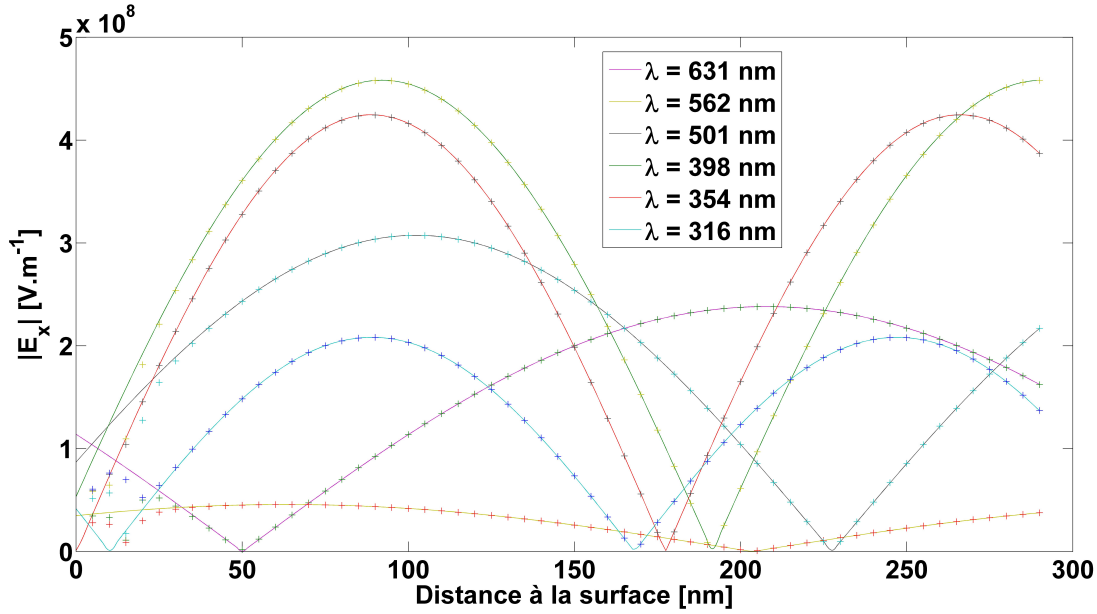


FIGURE IV.18 – Tracés de la distribution de champ au-dessus de la couche de 100 nm de silicium, sans nanoparticules (en trait continu) et avec un réseau de nanoparticules au contact de la couche (croix). Les différents jeux de courbes correspondent à des longueurs d'onde différentes.

Cependant, il n'est pas nécessaire de simuler un véritable milieu semi-infini pour obtenir les valeurs de section efficace qui nous intéressent. Comme expliqué plus loin, nous pouvons contourner le problème simplement en normalisant les pertes électromagnétiques par l'éclairement du champ lointain réellement perçu à la position de la particule au-dessus du substrat, résultant de la superposition du champ incident et du champ réfléchi par ce dernier, qu'il soit semi-infini ou fini. Ce champ réfléchi a une amplitude qui vaut  $r_{gl}\mathbf{E}_0$ , où  $r_{gl}$  sera le coefficient de réflexion global de l'empilement, donné par la formule II.81. L'étude des effets de la proximité du substrat de silicium sur les propriétés optiques de la nanoparticule peut ainsi être menée avec un substrat fini.

La seule précaution à prendre cependant est de ne pas se servir d'une couche de substrat trop fine, afin d'éviter d'induire des couplages multiples entre les interfaces et la nanoparticule. Le champ proche optique d'une nanoparticule ayant une portée de l'ordre de la dizaine de nanomètres, une couche de silicium de 100 nm d'épaisseur est suffisante pour garantir le couplage avec l'interface supérieure du substrat et non avec la face inférieure.

Ces vérifications préliminaires faites, nous détaillons maintenant comment l'extraction de la section efficace est menée à partir des résultats numériques.

## IV.5.2 Méthode d'extraction de la section efficace d'absorption

### Méthodologie d'extraction

Afin d'extraire les valeurs de la section efficace d'absorption de la nanoparticule au cours d'une simulation numérique, nous nous servons du théorème de Poynting (section II.1.3). À une fréquence donnée, une fois le design résolu, c'est-à-dire la distribution des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  trouvée dans tout le volume de la cellule-unité, il est possible de calculer les diverses quantités physiques dérivées de ces champs. En demandant au logiciel de calculer le flux du vecteur de Poynting sur une surface fermée, on peut évaluer la puissance électromagnétique dissipée à l'intérieur du volume délimité. En prenant directement comme surface fermée la surface de la nanoparticule, on obtient les pertes  $\mathcal{P}_{abs}$  correspondant à son absorption. On peut alors évaluer la section efficace,

$$\sigma_{abs} = \frac{\mathcal{P}_{abs}}{I}, \quad (IV.10)$$

où  $I$  correspond à l'éclairement dû au champ lointain mesuré à la position de la nanoparticule, dû à

la fois à l'onde incidente et à l'onde réfléchie par le substrat<sup>2</sup>.

### Vérification : cas d'une nanoparticule d'or isolée dans le vide

Nous avons vérifié la cohérence entre les résultats numériques et les valeurs fournies par la théorie (données par la formule (II.121)) dans le cas de particules isolées dans le vide. Pour cela, nous avons simulé un réseau dilué carré de nanoparticules d'or suspendues dans le vide, illuminé en incidence normale, à l'aide des conditions aux limites « Perfect E » et « Perfect H » (sans substrat). La permittivité de l'or implémentée dans le logiciel est celle tenant compte de l'effet du confinement correspondant à des nanoparticules de 14 nm de diamètre (tel que déterminé à la section IV.3.1). Nous avons ensuite extrait la section efficace d'absorption pour toute une série de fréquences d'excitation, en prenant  $I = I_0$ , c'est-à-dire l'éclairement de l'onde plane injectée au niveau du port d'excitation. Ces résultats numériques correspondent à la courbe en croix sur la figure IV.19, et font apparaître un pic à  $\lambda = 507$  nm. Ce pic est dû à la résonance plasmonique de la nanoparticule. La courbe numérique est en très bon accord avec la formule théorique (II.122b) donnant la valeur de la section efficace d'une nanoparticule dans le vide :

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi K r^3 \cdot \text{Im} \left( \frac{\varepsilon_p - 1}{\varepsilon_p + 2} \right). \quad (\text{IV.11})$$

Ceci est une première validation très satisfaisante de notre méthode d'extraction numérique de la section efficace d'absorption, dans le cas simple de particules dans le vide. Nous poursuivons maintenant en vérifiant dans le cas de la présence d'un substrat.

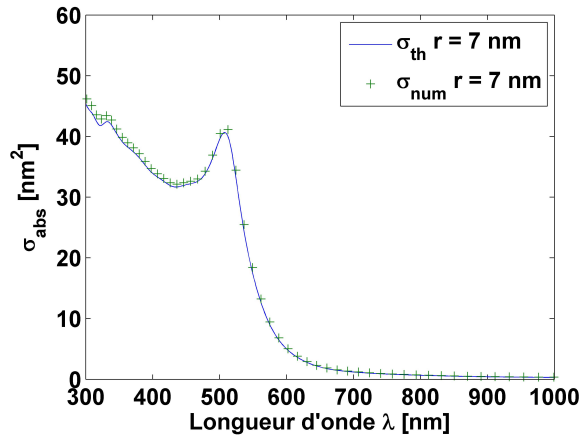


FIGURE IV.19 – Comparaison des valeurs de la section efficace d'une nanoparticule de diamètre 14 nm isolée dans le vide prédites par la théorie (en trait continu) et obtenues numériquement (croix).

### IV.5.3 Extraction numérique de la section efficace et discussion

Dans cette partie, toutes les sections efficaces dont il sera question seront des sections efficaces d'absorption, et l'indice « abs » sera omis.

#### IV.5.3.1 Section efficace en incidence normale

Après avoir vérifié que nous savions retrouver numériquement la section efficace d'absorption d'une nanoparticule dans le vide, nous cherchons maintenant à trouver la section efficace à proximité d'un substrat. Dans un premier temps, nous menons l'étude pour une onde en incidence normale. Les conditions aux limites utilisées, « Perfect E » et « Perfect H », permettent une résolution relativement rapide d'un design donné. Le temps ainsi gagné peut être mis à profit afin de trouver la réponse des structures correspondant à des distances nanoparticules-substrat variées.

2. Cette normalisation, qui peut sembler naturelle, n'est cependant pas triviale. Les calculs théoriques de section efficace que l'on peut trouver dans la littérature utilisent très souvent la normalisation par l'éclairement de l'onde plane incidente  $I_0$  [116, 103].



L'éclairement  $I$  à utiliser dans la formule (IV.10) ne correspond pas à l'éclairement de l'onde plane incidente  $I_0$ . Comme discuté précédemment, nous savons en effet que cette onde est réfléchiée par la couche de silicium. La nanoparticule est donc plongée dans le champ total

$$\mathbf{E}_{\text{tot}} = \mathbf{E}_{\text{inc}} + \mathbf{E}_r \quad (\text{IV.12})$$

$$= \mathbf{E}_0 e^{i(-Kz-\omega t)} + r_{\text{Air/Si/Air}} e^{-2iKz_0} \mathbf{E}_0 e^{i(Kz-\omega t)} \quad (\text{IV.13})$$

$$= \left(1 + r_{\text{Air/Si/Air}} e^{2iK(z-z_0)}\right) \mathbf{E}_0 e^{i(-Kz-\omega t)}, \quad (\text{IV.14})$$

où  $K = 2\pi/\lambda$  est la norme du vecteur d'onde,  $r_{\text{Air/Si/Air}}$  est le coefficient de réflexion global de la couche de 100 nm de silicium et sera donné par la formule II.81, et  $z_0$  est l'altitude de l'interface. Nous prendrons  $z_0 = 0$  par la suite. Dans le cas d'un substrat parfaitement réfléchissant, le coefficient de réflexion en amplitude vaut  $-1$  et l'onde résultante est une onde stationnaire. Nous sommes ici dans le cas général où l'onde n'est que partiellement réfléchiée, et nous qualifierons l'onde décrite par (IV.14) de « semi-stationnaire ». L'éclairement  $I(z)$  de cette onde vaut

$$I(z) = \frac{c\varepsilon_0}{2} \mathbf{E}_{\text{tot}} \mathbf{E}_{\text{tot}}^* = \left[1 + \left|r_{\text{Air/Si/Air}}\right|^2 + 2\text{Re}\left(r_{\text{Air/Si/Air}} e^{2iKz}\right)\right] I_0, \quad (\text{IV.15})$$

qui dépend de l'altitude  $z$  au-dessus du substrat (voir figure IV.20).

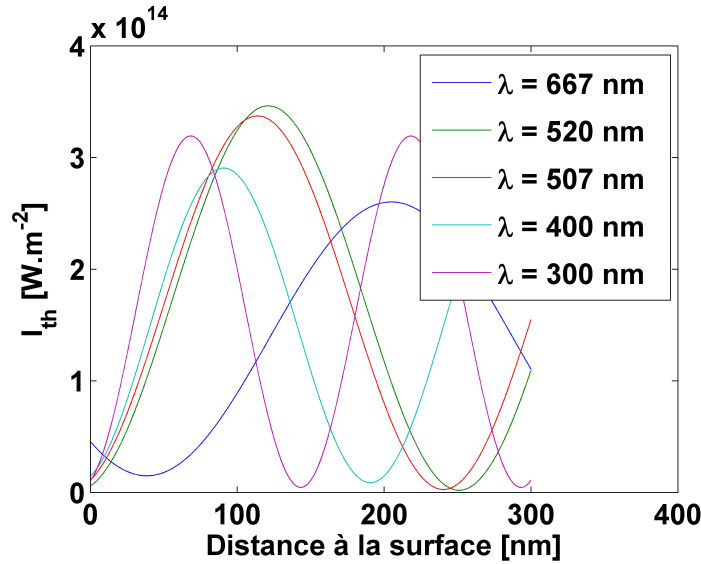


FIGURE IV.20 – Distribution de l'éclairement au-dessus d'un empilement 2nmSiO<sub>2</sub>/100nmSi pour cinq longueurs d'onde d'excitation.

Nous simulons alors le cas d'une nanoparticule illuminée en incidence normale en présence d'un empilement de 2 nm de SiO<sub>2</sub> et 100 nm de Si, pour toute une gamme d'espacement  $d$  entre la surface de la nanoparticule et l'empilement (voir figure IV.21). Le paramètre  $d$  est ainsi balayé de 0 (particule au contact) à 150 nm, avec un pas resserré aux petites distances. On extrait alors les valeurs de la puissance absorbée  $\mathcal{P}_{\text{abs}}$ , que l'on normalise par les valeurs adéquates de  $I(z)$ . Les sections efficaces obtenues sont présentées sur la figure IV.22.

Nous pouvons observer plusieurs caractéristiques sur les courbes obtenues :

- À grande distance du substrat, la section efficace atteint un plateau, et ce pour toutes les fréquences étudiées de l'onde incidente ;
- Rompant ce plateau, un pic marqué apparaît cependant à environ 150 nm de la surface de l'empilement, pour une longueur d'onde de 300 nm ;
- Enfin, à petite distance du substrat, la section efficace augmente avec la proximité du substrat à toutes les fréquences, de façon plus ou moins marquée.

Nous discutons ici ces différentes observations l'une après l'autre.

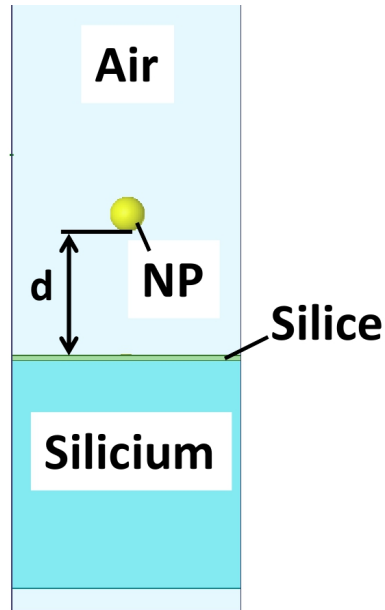


FIGURE IV.21 – Design utilisé pour observer numériquement l’effet d’exaltation de la section efficace d’absorption des nanoparticules d’or. Le système est illuminé en incidence normale. La distance entre la surface des particules et le substrat,  $d$ , est un paramètre balayé de 0 à 150 nm.

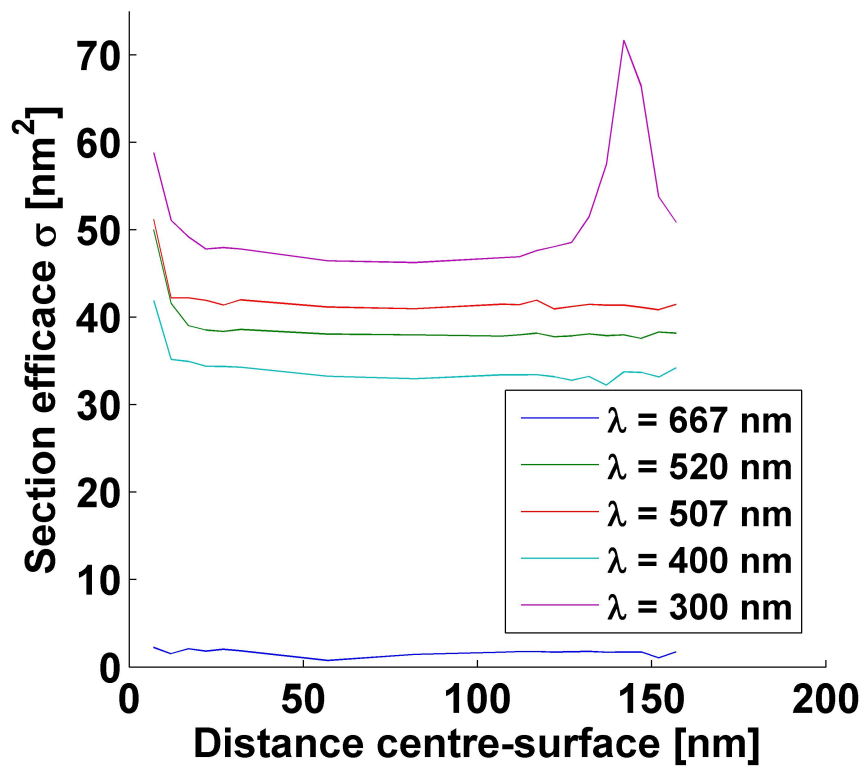


FIGURE IV.22 – Section efficace en fonction de la distance à la surface de l’empilement  $2\text{nmSiO}_2/100\text{nmSi}$  pour cinq longueurs d’onde d’excitation.



### Valeurs constantes de la section efficace à grande distance de l'empilement

La section efficace présente des valeurs constantes à partir de 22 nm jusqu'à 122 nm de distance (du centre de la nanoparticule à la surface de l'empilement) pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 300$  nm. Pour les autres fréquences, cette région s'étend au-delà des distances qui ont été simulées.

Loin de la surface du substrat, nous savons que le seul champ qui règne est le champ d'une onde semi-stationnaire, explicité dans l'équation (IV.14). La densité d'énergie électromagnétique moyenne, proportionnelle à l'éclairement, est non-uniforme. En déplaçant la nanoparticule, celle-ci passe alternativement de régions à forte densité d'énergie à des régions à densité d'énergie plus faible. La quantité d'énergie  $\mathcal{P}_{\text{abs}}$  qu'elle dissipe varie en conséquence. Mais en normalisant ces pertes par l'éclairement  $I(z)$ , lui-même dépendant de la distance au substrat, nous constatons que la réponse de la nanoparticule, sa section efficace, devient constante suffisamment loin du substrat, ce qui est attendu. Nous avons comparé les valeurs-plateaux obtenues pour les différentes longueurs d'onde étudiées avec celles obtenues pour des particules dans le vide données sur la figure IV.19, et avons trouvé un accord excellent.

### Existence d'un pic à grande distance de l'empilement

On observe un pic à 142 nm pour la longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 300$  nm. Si l'on compare les courbes de section efficace (figure IV.22) avec la distribution spatiale de l'éclairement  $I(z)$  (figure IV.20), on remarque que la position et la fréquence associées au pic correspondent à un minimum d'éclairement. Précisons que les erreurs commises par la simulation sur les amplitudes d'éclairement, et en particulier aux minima où elles deviennent plus importantes, n'expliquent pas ce pic.

Un minimum d'éclairement correspond à une région de l'espace où les zéros de champ séjournent longtemps au cours d'un cycle optique. Lorsque la nanoparticule est placée dans une telle zone, son excitation ne peut plus être considérée comme spatialement uniforme, même sur la taille de la particule, puisque le champ s'y annule et change de signe, et ce sur une durée non négligeable.

Afin d'illustrer ce phénomène simplement, nous avons pris un conducteur parfait en guise de substrat et simulé le cas d'une nanoparticule placée dans le ventre et le nœud de l'onde stationnaire qui existe alors. La figure IV.23 présente ces deux cas, et met en évidence la distribution du champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule. Dans le premier cas, celui-ci est uniforme, caractéristique d'une excitation dipolaire, tandis que dans le second, il devient inhomogène, traduisant une réponse d'ordre supérieur. Contrairement à l'illumination d'une onde plane unique où le nuage électronique est excité uniformément, une illumination par une onde (semi-)stationnaire peut solliciter le nuage électronique de manière inhomogène. La réponse de la nanoparticule n'est plus dipolaire et il n'est donc pas surprenant de voir la valeur de la section efficace s'écarter de la valeur prédite dans le cas dipolaire, même si la condition  $a \ll \lambda$  est toujours respectée ! Cet écart se traduit par la présence de ce pic : on observe que la réponse multipolaire induit une augmentation de la section efficace par rapport à la simple réponse dipolaire.

### Augmentation de la section efficace à petite distance du substrat

C'est bien ici l'effet que nous cherchons à mettre en évidence dans ce chapitre, à savoir que les particules, plongées dans le champ proche du substrat, voient leur section efficace s'exalter. Nos courbes montrent donc l'effet attendu d'exaltation. Néanmoins, avant de tenter une quelconque comparaison numérique avec l'expérience, plusieurs étapes nous restent à franchir.

### Conclusion

Dans cette sous-partie, nous avons réalisé des simulations simplifiées du système qui nous intéresse. Nous nous sommes placés en incidence normale, ce qui nous a permis de simuler la réponse d'un grand nombre de structures correspondant à des distances nanoparticule-substrat données. Nous avons ainsi pu identifier deux régimes : un régime à grande distance où la section efficace est constante et égale à celle d'une nanoparticule dans le vide, et un régime aux faibles distances où l'on observe bien une exaltation. Un pic peut être observé dans le régime à grande distance. Il ne résulte pas d'un artefact numérique mais d'un effet physique lié à des conditions d'illumination inhomogène de la nanoparticule, à l'origine d'une réponse d'ordre multipolaire.

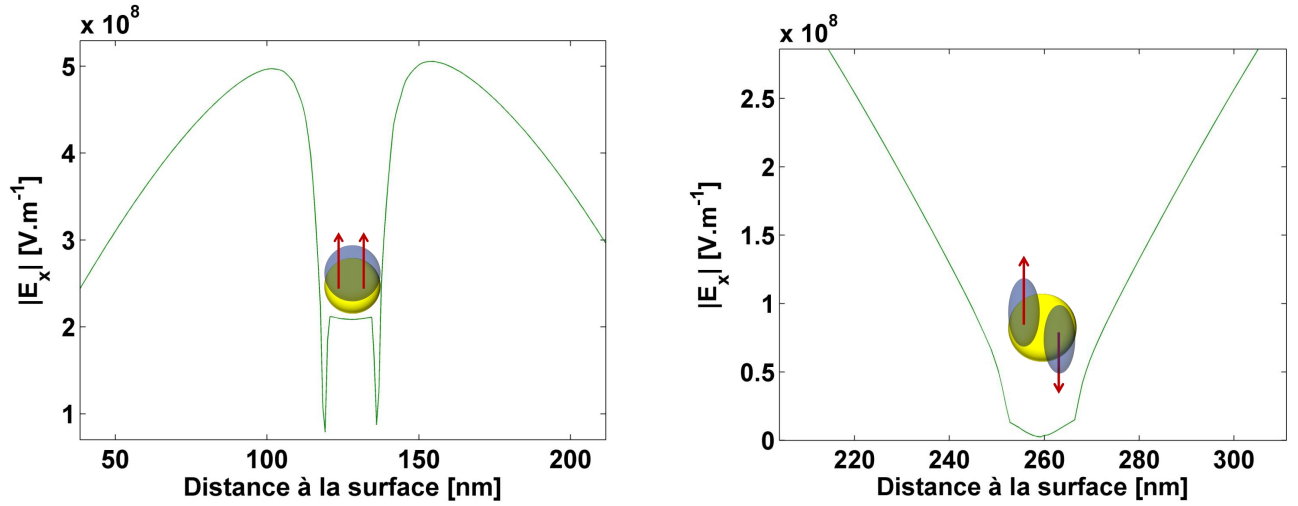


FIGURE IV.23 – Distribution spatiale du champ électrique (en valeur absolue) au-dessus d'un substrat parfaitement réfléchissant pour une nanoparticule placée [Gauche] dans un ventre ou [Droite] dans un nœud. Une illustration d'une nanoparticule (en jaune) et son nuage électronique (en bleu) a été ajoutée sur chaque graphique. Lorsque le champ qui l'illumine peut être considéré comme homogène, le déplacement du nuage électronique se fait uniformément (flèches rouges) sur toute la nanoparticule comme sur le graphique de gauche. En revanche, lorsque le champ s'annule et change de signe dans le volume de la nanoparticule (graphique de droite), cette sollicitation devient inhomogène et la réponse ne peut plus être considérée comme dipolaire, mais d'ordre plus élevé.

#### IV.5.3.2 Section efficace dans les conditions ellipsométriques

Jusqu'à présent, nous avons simulé les réponses électromagnétiques de structures analogues à celles que nous avons produites pour une illumination en incidence normale. Nous avons pu ainsi comprendre les phénomènes physiques impliqués dans le mécanisme d'exaltation de la section efficace que nous avons observé expérimentalement en bénéficiant de complexités de calcul fortement réduites dans ces conditions d'illumination particulières. Cependant, nous désirons maintenant tenir compte des conditions d'illumination expérimentales, en incidence oblique, car nous soupçonnons qu'elles ont une influence sur la réponse des nanoparticules.

Dans ce but, nous remplaçons dans le design de simulation les waveports par des ports de Floquet et les conditions « Perfect E » et « Perfect H » par « Master » et « Slave », ce qui nous permet de contrôler l'angle d'incidence de l'onde excitatrice. La polarisation de l'onde peut être choisie librement par l'opérateur avant ou après la résolution du design. Nous rappelons qu'en ellipsométrie, la polarisation incidente est linéaire et inclinée de  $45^\circ$  avec le plan d'incidence, ce que nous reproduisons pour l'onde incidente numérique.

Les temps de calcul étant bien plus importants qu'en incidence normale, et en prévision des comparaisons avec les résultats expérimentaux, nous avons travaillé avec deux designs particuliers : l'un possède un empilement constitué d'une couche de 1,3 nm de PEI sur 2 nm de  $\text{SiO}_2$ , au-dessus d'une couche de 100 nm de silicium, tandis que le second possède une couche supplémentaire au-dessus du précédent de 17,1 nm de PSS/PAH. Ils sont l'analogue numérique des structures expérimentales étudiées à petit et grand espaceur diélectrique ( $H = 3,3$  nm et 20,4 nm). Les mesures ellipsométriques ayant été effectuées en conditions d'angle d'incidence variable entre  $50^\circ$  et  $70^\circ$ , nous choisissons de mener nos simulations pour ces deux angles extrêmes.

Nous obtenons les résultats présentés sur la figure IV.24 pour les incidences de  $50^\circ$  et  $70^\circ$ . Pour référence, nous avons aussi reporté les sections efficaces numériques trouvées en incidence normale (section précédente) au contact de l'empilement (points correspondant à 7 nm sur la figure IV.22).

On constate que, de manière générale, la section efficace augmente avec l'angle d'incidence pour toute la gamme spectrale considérée. L'anisotropie du système se manifeste donc en fonction de la polarisation du champ électrique incident, parallèle ou perpendiculaire aux interfaces. Cet effet est marqué entre  $0^\circ$  et  $50^\circ$  d'incidence<sup>3</sup>, mais faible entre  $50^\circ$  et  $70^\circ$ . Nous en déduisons que les effets

3. Pour rappel, les points en incidence normale ont été obtenus sur un substrat sans couche de PEI, tandis que les

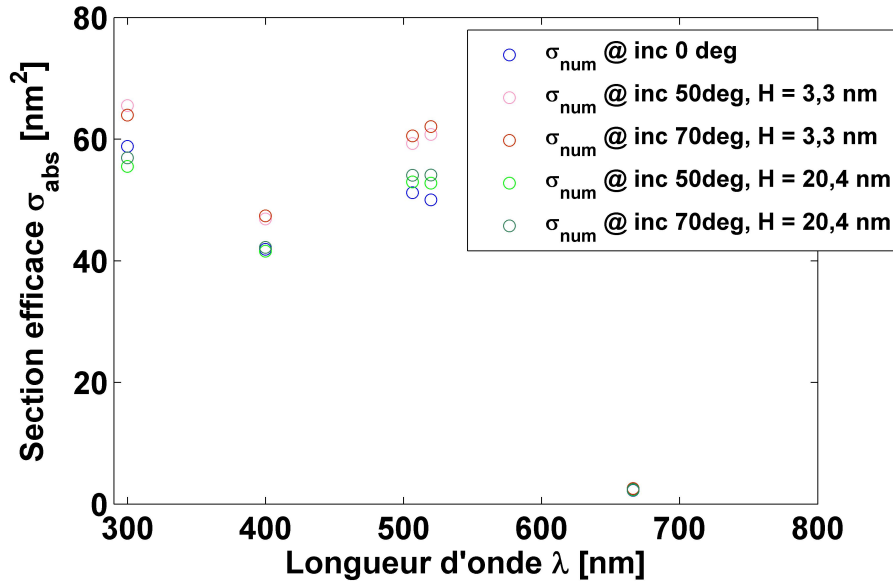


FIGURE IV.24 – Sections efficaces obtenues numériquement en incidence normale (de la sous-partie précédente) et pour les empilements correspondant aux expériences (petit et grand espaceurs diélectriques,  $H = 3,3$  nm et  $20,4$  nm, à deux angles d'incidence dans l'état de polarisation de l'ellipsométrie).

d'anisotropie sont ainsi négligeables entre  $50^\circ$  et  $70^\circ$ . Notre traitement des données expérimentales par un modèle ellipsométrique incluant une couche inconnue aux propriétés isotropes est ainsi justifié, du moins dans la gamme d'angles explorée par l'ellipsomètre.

La comparaison des résultats obtenus pour le grand ( $H = 20,4$  nm) et le petit espaceur ( $H = 3,3$  nm) met en évidence une exaltation de la section efficace, ce qui est également cohérent avec les observations expérimentales que nous avons faites.

À ce stade, nous nous sommes préoccupés des diverses influences qui pouvaient agir sur la section efficace, liées aux pertes électromagnétiques *dans le volume de la nanoparticule*. Néanmoins, nous savons que la nanoparticule crée un champ proche autour d'elle, susceptible, en théorie du moins, de générer des pertes supplémentaires à l'extérieur de ce volume. Ces pertes supplémentaires doivent être prises en compte dans le calcul de la section efficace. En effet, l'extraction des sections efficaces expérimentales se fait par le biais d'un modèle ellipsométrique ; or, du fait de la construction de ce modèle, toutes les sources de perte liées au champ proche des nanoparticules, qu'elles leur soient internes ou externes, seront comptabilisées au niveau de l'indice d'extinction  $k$  du milieu effectif, et donc attribuées à la section efficace des nanoparticules.

### Pertes additionnelles dans le silicium

Lorsque la nanoparticule est très proche du substrat, le champ proche de celle-ci est susceptible de pénétrer à l'intérieur de la couche de silice et du silicium ; sur le principe, ce champ proche peut donc générer des pertes électromagnétiques supplémentaires dans le système. Bien que ces pertes n'aient pas lieu au sein même de la nanoparticule, nous devons les prendre comme une contribution à la section efficace. C'est en effet ainsi qu'elles sont considérées du point de vue expérimental, par l'ellipsométrie, car les modèles ellipsométriques ne tiennent compte que du champ lointain : toute source de pertes non due aux champs lointains sera comptabilisée sous la forme d'une contribution des nanoparticules, à travers l'indice d'extinction de la couche effective, et donc attribué ensuite, via (IV.9), à la section efficace d'absorption de la particule.

Nous avons vérifié numériquement que le champ proche de la nanoparticule pénétrait à l'intérieur de la silice et du silicium. L'existence du champ proche dans la couche de silice ne contribue pas en termes de pertes additionnelles, car la silice ne présente pas d'absorption dans la gamme spectrale

---

autres comprennent une couche de PEI de  $1,3$  nm, plus les bicouches PSS/PAH dans le cas de l'échantillon épais ; ces points en incidence normale doivent donc plus servir pour visualiser la tendance que pour une comparaison quantitative de l'effet de l'incidence entre  $0^\circ$  et  $50^\circ$ .

étudiée. En revanche, le silicium subit directement l'influence du champ proche de la nanoparticule, avec pour conséquence d'y engendrer des pertes supplémentaires vis-à-vis de celles dues à la simple pénétration de l'onde incidente seule.

Ces effets de champ proche sont plus ou moins marqués selon la fréquence de l'onde excitatrice, son incidence et sa polarisation. Ils sont une conséquence de l'amplitude et de l'orientation du dipôle induit de la nanoparticule. Le champ proche d'un dipôle forme deux lobes : le long de l'axe du dipôle, le champ induit vient s'ajouter au champ de l'onde plane incidente et l'augmente, tandis que dans la direction perpendiculaire à l'axe, le champ induit contrarie le champ incident et vient donc l'atténuer.

Le schéma présenté sur la figure IV.25 illustre alors qualitativement le phénomène à l'œuvre selon la polarisation de l'onde incidente.

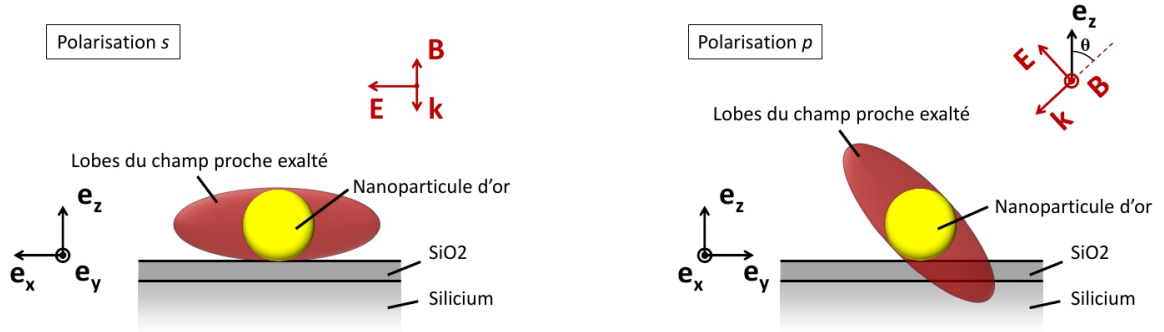


FIGURE IV.25 – Illustration de la distribution du champ proche d'une nanoparticule d'or selon les conditions d'illumination. Pour la polarisation  $s$ , le schéma correspond à une coupe perpendiculaire au plan d'incidence. Pour la polarisation  $p$ , la coupe correspond au plan d'incidence.

En polarisation  $s$ , le plan d'incidence est un plan de symétrie du système : quel que soit l'angle d'incidence, les lobes s'organisent toujours parallèlement à l'interface avec le substrat. L'onde plane à l'intérieur du silicium, sous la particule, est donc toujours atténuée par le champ proche. La contribution de celui-ci réduit donc les pertes électromagnétiques du système.

En polarisation  $p$ , l'angle d'incidence contrôle cette fois directement la direction de l'axe du dipôle. Pour des incidences très faibles, la situation s'apparente au cas de la polarisation  $s$ . À mesure que l'angle d'incidence augmente, l'un des lobes pénètre de plus en plus dans le silicium et vient renforcer le champ de l'onde plane qui s'y trouve. Les pertes électromagnétiques augmentent donc, et ce d'autant plus que l'incidence est importante.

Nous avons mis en place une méthodologie détaillée afin d'évaluer numériquement la contribution de ces pertes additionnelles ; le détail de la démarche adoptée est disponible dans l'annexe I.

Cette méthodologie se résume à calculer le flux du vecteur de Poynting non plus sur la surface de la nanoparticule elle-même, mais sur celle d'une sphère (fictive) de même centre et de rayon  $r_{\text{calc}} > r_{\text{NP}}$  plus grand. On soustrait à ce résultat une référence sans nanoparticule, afin de ne pas tenir compte des pertes dans le silicium dues purement à l'onde plane incidente, et de ne garder que les pertes ajoutées par le champ proche de la nanoparticule. Nous avons répété la démarche pour plusieurs  $r_{\text{calc}}$  afin d'observer l'évolution de la section efficace lorsque l'on prend en compte un volume de plus en plus grand dans le silicium (donc *a priori* de plus en plus de pertes additionnelles). La figure IV.26 illustre la sphère de calcul mise en place au sein du design, ainsi que les résultats numériques obtenus pour la section efficace totale  $\bar{\sigma}_{\text{abs}}$  en fonction du rayon  $r_{\text{calc}}$ , dans le cas d'une polarisation à  $45^\circ$  et d'un angle d'incidence de  $70^\circ$ .

Les valeurs de la section efficace  $\bar{\sigma}_{\text{abs}}$  sont extraites pour un rayon  $r_{\text{calc}}$  de 7 nm (le rayon de la nanoparticule) à 20 nm. Les résultats sont sans appel : la section efficace reste parfaitement constante même en tenant compte des pertes additionnelles dans le silicium montrant qu'elles sont totalement négligeables devant les pertes intérieures à la nanoparticule elle-même.

Nous en concluons que les valeurs de section efficace montrées dans la figure IV.24 (où les pertes

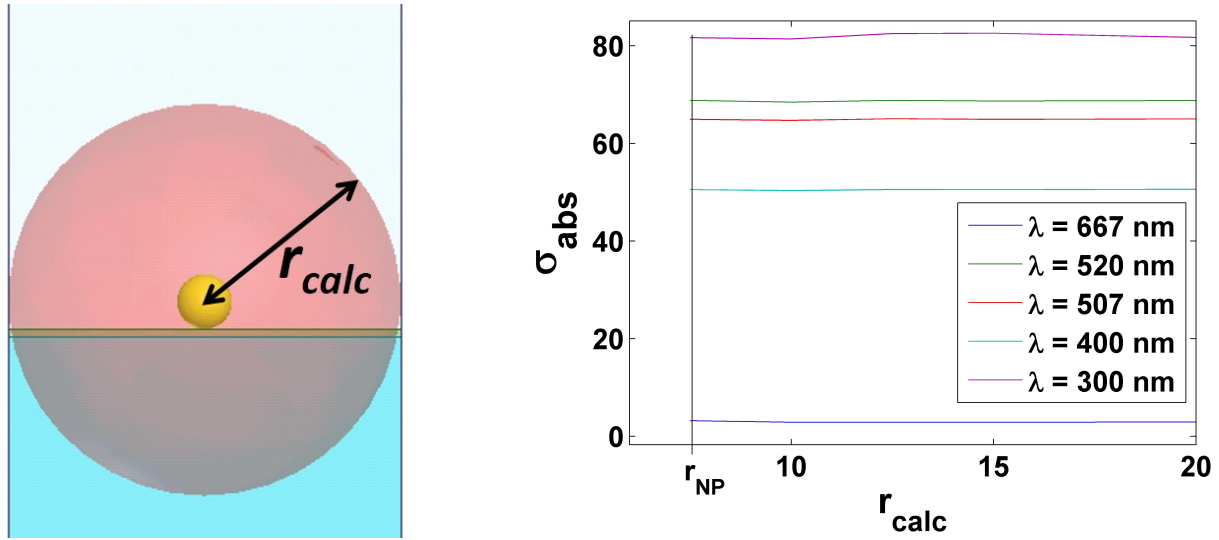


FIGURE IV.26 – [Gauche] Illustration, au sein du design, de la sphère de calcul (en rouge) dont le centre coïncide avec celui de la nanoparticule. [Droite] Courbes de la section efficace totale  $\bar{\sigma}_{abs}$  pour différents rayons de la sphère de calcul. Le système est illuminé par une onde plane à une incidence de  $70^\circ$ , polarisée à  $45^\circ$  du plan d'incidence (polarisation utilisée en ellipsométrie).

dans le silicium n'ont pas été comptabilisées) sont parfaitement valables et doivent donc être celles à retenir pour la comparaison avec l'expérience.

## IV.6 Comparaison entre expériences, simulations et théorie : discussion

Dans les sections précédentes de ce chapitre, nous avons dans un premier temps extrait des valeurs expérimentales pour la section efficace d'absorption des nanoparticules, issues des mesures ellipsométriques. Ces valeurs ont été comparées aux modèles théoriques disponibles pour des particules dans le vide et des particules en interaction dipolaire avec un substrat, laissant la majeure partie du phénomène d'exaltation observé à petite distance inexpliqué. Nous avons mis en place une méthodologie numérique, progressivement affinée pour s'approcher des conditions ellipsométriques, afin d'obtenir des valeurs de section efficace issues de la simulation.

Dans cette section, nous rassemblons ces trois catégories de valeur de section efficace afin de les comparer et les discuter. L'ensemble des données sont présentées dans la figure IV.27.

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques a déjà été faite à la section IV.4 : pour rappel, il avait été dit que la courbe expérimentale de section efficace pour des nanoparticules loin du substrat est en accord qualitatif avec la courbe théorique d'une nanoparticule dans le vide. En revanche, l'exaltation observée expérimentalement n'est cependant pas reproduite par la théorie des dipôles image.

Du côté des valeurs obtenues par simulation numérique, nous observons qu'elles sont proches des valeurs expérimentales, et donnent un accord qualitatif avec elles : les points numériques montrent bien une exaltation lorsque les particules sont proches du substrat (échantillon avec  $H = 3,3$  nm) par rapport à la situation des particules lointaines ( $H = 20,4$  nm). La tendance attendue est bien reproduite, validant ainsi dans son principe la démarche numérique adoptée.

Cet accord reste cependant – et de manière assez décevante – uniquement qualitatif. D'une part, les valeurs numériques de section efficace pour l'échantillon épais  $H = 20,4$  nm se trouvent significativement au-dessus des valeurs expérimentales vers 400 nm et 500 nm (nous ne considérons pas la situation dans l'UV, où les courbes expérimentales présentent une forte remontée à laquelle nous ne souscrivons pas forcément). D'autre part, et à l'inverse, l'exaltation observée numériquement pour l'échantillon fin ( $H = 3,3$  nm) est marquée, mais insuffisante pour rejoindre la courbe expérimentale.

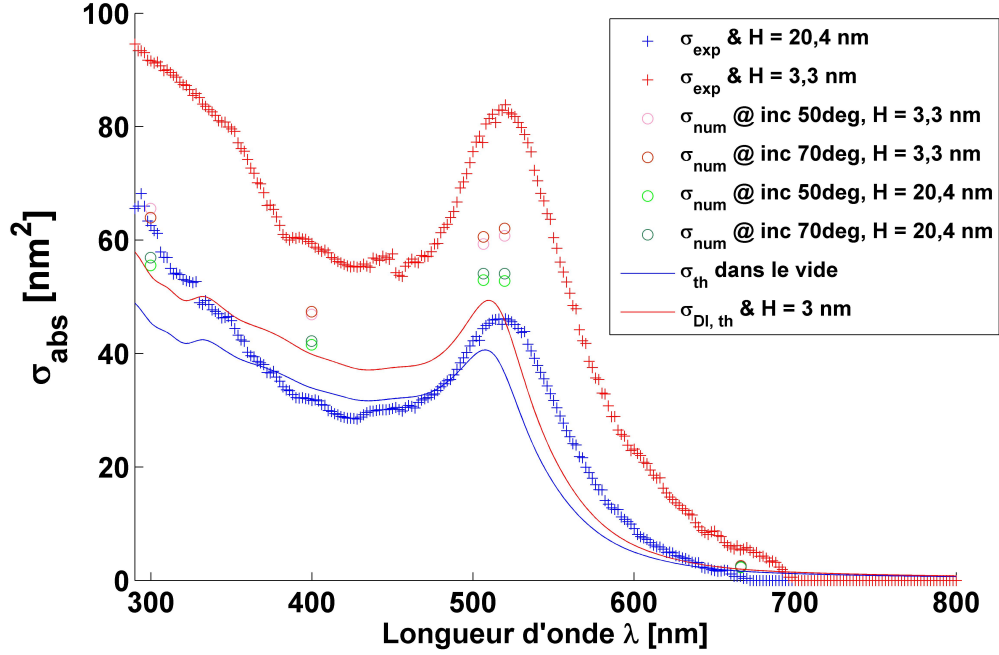


FIGURE IV.27 – [Croix] Sections efficaces obtenues expérimentalement pour deux épaisseurs d'espaceur diélectrique. [Cercles] Sections efficaces obtenues numériquement pour ces deux espaceurs ainsi qu'à deux angles d'incidence dans l'état de polarisation correspondant à l'ellipsométrie. [Trait continu] Sections efficaces données par la théorie pour une nanoparticule dans le vide (en bleu) et pour une nanoparticule distante de 3 nm d'une interface air/silicium.

Ce désaccord quantitatif peut évidemment provenir d'erreurs dans la démarche numérique, la démarche expérimentale, voire les deux. Si l'on reconsidère les erreurs expérimentales évoquées dans la section IV.4, nous avons indiqué que les marges d'erreur expérimentales étaient difficiles à quantifier ; elles pourraient être revues à la hausse, mais nous soupçonnons, sans pouvoir l'affirmer, que les valeurs numériques semblent un peu loin des courbes expérimentales pour que l'écart puisse s'expliquer uniquement ainsi. D'autre part, nous ne pouvons exclure entièrement une imprécision numérique faussant les valeurs de section efficace, malgré le soin mis aux simulations et le grand nombre de tétraèdres impliqués dans le maillage. Il ne faut pas oublier que, justement du fait du caractère dilué et isolé des particules dans les simulations, nous regardons des effets petits par rapport à l'effet principal qui est simplement celui de la réflexion de l'onde plane incidente sur le substrat.

Enfin, d'un point de vue plus physique, d'autres effets pourraient éventuellement expliquer la forte intensité de l'exaltation observée expérimentalement dans les films fins (ou du moins une partie), tout en échappant à nos simulations numériques. On peut par exemple penser à des effets de couplage entre particules, ces dernières n'étant pas forcément réparties de manière homogène sur le tapis de polymère et n'étant pas protégées du point de vue de leur physico-chimie de surface. Cependant, l'inspection de la courbe expérimentale, qui ne présente pas de décalage vers le rouge significatif, met en doute cette hypothèse. Une seconde hypothèse que l'on peut invoquer est l'effet des charges de surface portées par les polyélectrolytes, notamment le PEI dans le cas du film fin. Ces charges de surface pourraient éventuellement contribuer à renforcer l'exaltation de la section efficace des nanoparticules ; on est cependant dans le domaine de la conjecture, car la densité de charges de surface attendue n'est pas très élevée. La question reste ainsi entièrement ouverte, mais ne serait évidemment pas du tout reproduite dans nos simulations numériques.

La conclusion de cette partie de notre travail de thèse se présente quelque peu en creux : les aspects expérimentaux et numériques ont fait l'objet d'études séparées intéressantes, du point de vue de la fabrication, de l'analyse ellipsométrique et des outils numérique mis en place, amenant un ensemble de résultats compatibles entre eux d'un point de vue qualitatif. Néanmoins, les incertitudes résiduelles sur les résultats obtenus de part et d'autre ne permettent pas de confrontation quantitative concluante, et ne permettent pas de confirmer ou infirmer l'intensité de l'exaltation observée expérimentalement.

## IV.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la modification des propriétés optiques de nanoparticules d'or induite par la proximité d'un substrat de silicium. À l'aide d'un système simple permettant un contrôle fin de la distance nanoparticules-substrat grâce à un tapis de polymères réalisé par la méthode *layer-by-layer*, nous avons extrait la valeur de la section efficace d'absorption des nanoparticules pour différentes distances avec le substrat. Les résultats obtenus laissent apparaître une exaltation marquée de cette dernière pour l'espaceur diélectrique le plus fin (épaisseur de 3,3 nm). Quelques sources d'erreur expérimentale ont également été discutées.

La valeur trouvée pour cette exaltation ne pouvant s'expliquer simplement par la théorie des dipôles image, nous avons procédé à des simulations numériques employant la méthode des éléments finis afin de prendre en compte l'ensemble des effets électromagnétiques supplémentaires pouvant expliquer le phénomène. Le protocole numérique a été raffiné pour se rapprocher au plus de la situation expérimentale, en tenant compte notamment de l'incidence oblique et de la polarisation linéaire de l'onde incidente en ellipsométrie, ainsi que des pertes éventuelles induites par les particules dans le silicium, effet dont nous avons montré qu'il était négligeable devant les pertes ohmiques internes à la particule.

La comparaison de ces résultats numériques et expérimentaux montrent que les deux démarches donnent des résultats compatibles qualitativement, sans pour autant permettre de confrontation quantitative concluante permettant de confirmer ou infirmer l'effet d'exaltation observé. Les incertitudes résiduelles, aussi bien expérimentales que numériques, et quelques hypothèses d'effets physiques ne pouvant être reproduits dans les simulations ont été discutées.



## Chapitre V

# Détermination des propriétés optiques effectives de films denses composites polymère/nanoparticules d'or par ellipsométrie spectroscopique

### Sommaire

---

<b>V.1 Structures étudiées et motivation . . . . .</b>	<b>104</b>
<b>V.2 Fabrication des échantillons . . . . .</b>	<b>104</b>
V.2.1 Échantillons du CRPP . . . . .	105
V.2.2 Échantillons de UMASS . . . . .	109
<b>V.3 Mesures optiques et extraction des indices . . . . .</b>	<b>110</b>
V.3.1 Analyse optique des films denses épais (UMASS) . . . . .	111
V.3.2 Analyse optique des films denses fins (CRPP) . . . . .	116
<b>V.4 Discussion des résultats, lois de milieu effectif . . . . .</b>	<b>120</b>
V.4.1 Échec de la loi de Maxwell-Garnett standard . . . . .	120
V.4.2 Extension de la loi de Maxwell-Garnett par l'approche des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes . . . . .	124
V.4.3 Application à l'analyse ellipsométrique des systèmes expérimentaux . . . . .	127
<b>V.5 Conclusions . . . . .</b>	<b>129</b>

---

Ce chapitre présente une étude des propriétés optiques de films composites polymère/nanoparticules d'or. Les nanoparticules étant dispersées aléatoirement dans la matrice de polymère, ces systèmes sont les systèmes composites les plus simples permettant de moduler la permittivité effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Des travaux antérieurs ont été réalisés par Julien Vieaud, le doctorant qui m'a précédé, sur ce type de films lorsque ceux-ci sont dilués. J'ai poursuivi ses travaux en explorant la gamme des films denses en nanoparticules d'or. Cette gamme imposant de nouvelles contraintes physico-chimiques, les films que nous avons fabriqués étaient limités en épaisseur. Parallèlement à cela, nous avons mis en place une collaboration avec l'équipe de James Watkins, du NSF Center for Hierarchical Manufacturing et Department of Polymer Science and Engineering de l'Université du Massachussets à Amherst (UMASS). Cette équipe s'est consacrée à la mise au point de systèmes analogues aux nôtres, mais permettant d'obtenir un autre type d'échantillons plus épais. Nous avons ainsi mené l'étude à la fois pour des films denses fins et des films denses épais.

Dans une première partie, nous traitons plus en détail les films composites et les raisons qui nous ont poussé à les étudier. Nous décrivons ensuite dans une deuxième partie la manière dont les différents types de films ont été fabriqués, ainsi que la mesure de leurs paramètres structuraux. La troisième partie est consacrée à la détermination des épaisseurs des films et à l'extraction de leurs paramètres optiques à l'aide de l'ellipsométrie. Nous discutons ces résultats et les comparons aux propriétés prédites par la loi de mélange de Maxwell-Garnett dans une quatrième partie. Nous y



introduisons un modèle phénoménologique des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes et l'appliquons à nos résultats expérimentaux, avant de conclure.

## V.1 Structures étudiées et motivation

Les structures auxquelles nous nous intéressons sont des films de polymère déposés sur un substrat de silicium dans lesquels nous dispersons aléatoirement des nanoparticules d'or de diamètre moyen 14 nm (voir figure V.1). Une partie de ces films a été produite au CRPP : ils sont alors composés de poly(alcool vinylique) et de nanoparticules d'or stabilisées par du citrate. Ces échantillons sont très fins (épaisseur inférieure à 25 nm). L'autre partie a été fabriquée par Ying Lin de l'équipe de James Watkins ; les films sont constitués de poly(acide acrylique) et de nanoparticules d'or entourées de poly(N-isopropylacrylamide) greffé. Cette seconde catégorie de films permet d'obtenir des épaisseurs plus importantes, autour de 150 nm.

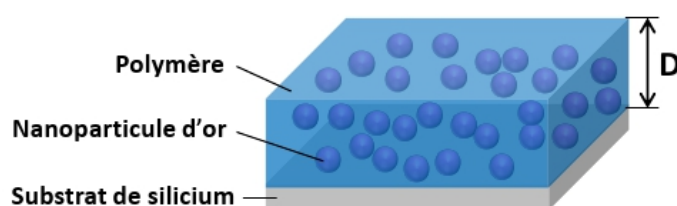


FIGURE V.1 – Illustration d'un film composite polymère/nanoparticules d'or que nous étudions dans ce chapitre.

L'intérêt de ces travaux est de pouvoir obtenir un matériau dont les propriétés optiques dans le spectre visible sont modulables en fonction de sa structure et de sa composition (via la fraction volumique en nanoparticules  $f$ ), sans avoir à jouer sur la nature même de ses milieux constitutifs. Pour que les propriétés optiques d'un tel milieu composite puissent être définies de manière globale, les dimensions caractéristiques de sa structure doivent être très inférieures à la longueur d'onde, c'est-à-dire inférieures à quelques dizaines de nanomètres. De plus, le choix d'une nanostructure présentant un comportement de résonance permet d'induire des variations fortes de ces propriétés effectives. Enfin, la pluridisciplinarité physique-chimie du Centre de Recherche Paul Pascal fournit le cadre idéal pour développer une approche « Bottom-up » de la synthèse de tels matériaux. Ces conditions ont fait des systèmes composites polymère/nanoparticules d'or des systèmes de choix dans la recherche d'un tel matériau aux propriétés optiques modulables.

Pour ce type de système composite, la loi de mélange de Maxwell-Garnett (présentée section II.4.2) fournit une base théorique qui nous permet d'avoir une idée approximative des propriétés effectives à laquelle on peut s'attendre. Pour un milieu composite suffisamment dense en nanoparticules ( $\sim 30 - 35 \%$ ), la loi de mélange prédit que la partie réelle de la permittivité du milieu devient négative dans une bande de fréquences (cf figure V.2) : le film composite change ainsi de comportement optique, passant d'une réponse de type diélectrique à une réponse de type métallique. Bien que nous sachions que la loi de Maxwell-Garnett ne soit pas valide pour de telles fractions volumiques, elle fournit l'objectif qui consiste à chercher si cette transition peut être observée expérimentalement. Dans un tel cas, nous pourrions qualifier les propriétés optiques du matériau obtenu d'inhabituelles.

Les travaux de Julien Vieaud sur ce type de film dans le régime dilué ont permis de s'approcher de cette transition à mesure que la fraction volumique augmentait. J'ai donc naturellement pris la suite de son travail pour explorer le régime dense.

## V.2 Fabrication des échantillons

Dans cette partie, nous détaillons les éléments constitutifs des deux catégories de films composites que nous avons étudiés, ainsi que leur protocole de fabrication et les études structurales menées.

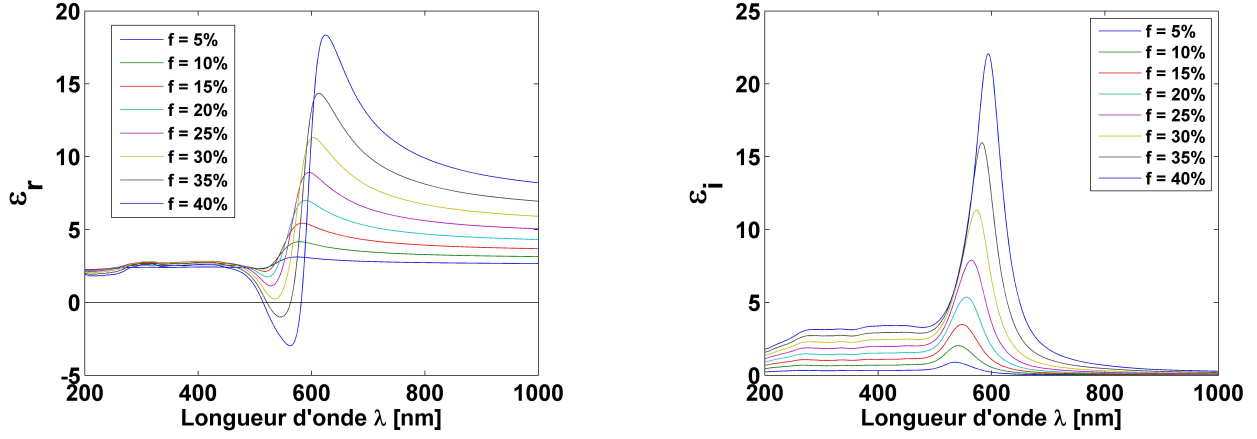


FIGURE V.2 – [Gauche] Parties réelle et [Droite] imaginaire de la permittivité effective prédite par la loi de Maxwell-Garnett pour différentes valeurs de fraction volumique en inclusions  $f$ . Les propriétés optiques des inclusions correspondent à l'or confiné ( $L_{\text{surf}} = 10,2 \text{ nm}$ ). Le milieu-hôte possède un indice de réfraction constant égal à 1,5.

## V.2.1 Échantillons du CRPP

### V.2.1.1 Nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or utilisées ont été obtenues selon le protocole Turkevich, comme décrit en IV.1.1. Elles ont été synthétisées au laboratoire par Mbolotiana Rajaorivelo. Nous en avons mesuré les dimensions et la monodispersité par une étude statistique sur des clichés en microscopie électronique à transmission (MET), voir figure V.3. Pour réaliser les images MET, une goutte de suspension de nanoparticules est déposée sur une grille conductrice MET et laissée à sécher. La disposition en amas visible sur les clichés n'est pas représentative de la situation des nanoparticules en solution, elle est due à l'étape de séchage des suspensions sur la grille. La fonction de distribution en diamètre  $D$  ajustée est une gaussienne normalisée  $G(D)$  de la forme

$$G(D) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{(D - \bar{D})^2}{2\sigma^2}}, \quad (\text{V.1})$$

de paramètres  $\bar{D}$  le diamètre moyen des nanoparticules et  $\sigma$  l'écart-type. L'ajustement de la figure V.3 donne ainsi  $\bar{D} = 14,2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 1,2 \text{ nm}$ .

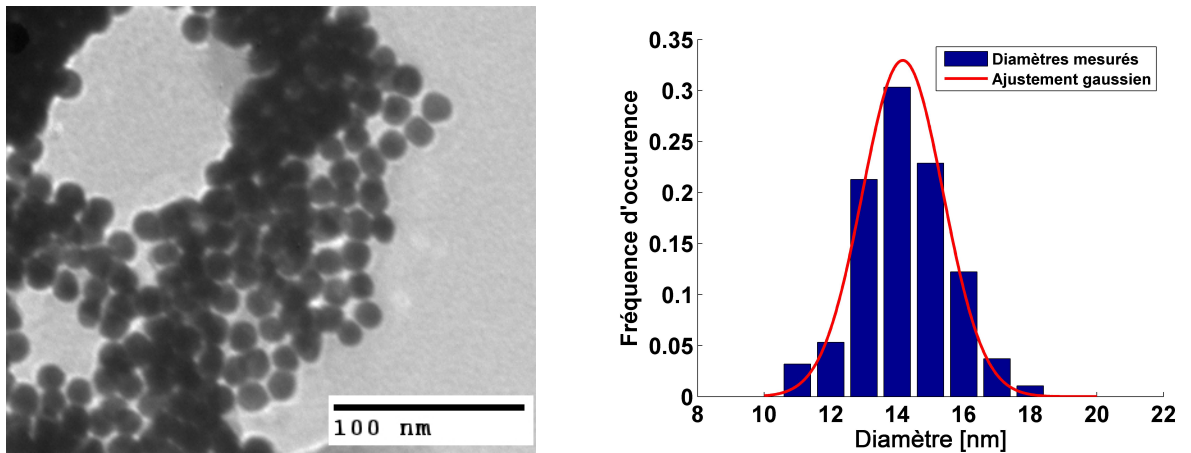


FIGURE V.3 – Nanoparticules d'or telles qu'observées en MET et histogramme des diamètres mesurés sur une population d'environ 200 nanoparticules. Le diamètre moyen et la polydispersité de taille sont quantifiés via un ajustement gaussien de l'histogramme.

Les fractions volumiques des suspensions obtenues en sortie de synthèse sont typiquement de

$2,5 \times 10^{-6}$ . Afin de fabriquer les films composites les plus concentrés possibles, nous centrifugeons ces suspensions pour en augmenter la fraction volumique. En centrifugeant les flacons à  $5000 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 1 heure, la fraction volumique des suspensions peut être multipliée par un facteur 500. On recueille alors la phase concentrée en la séparant du surnageant en vue de la mélanger à la solution de polymère. À partir de suspensions mères de 500 mL, on extrait en moyenne 0,5 g de suspensions concentrée, ce qui représente très peu de matière.

### Propriétés optiques des nanoparticules d'or

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or ont été décrites à la section II.3. Nous en rappelons brièvement les principales caractéristiques.

Les nanoparticules soumises à un champ électrique se polarisent, donnant naissance à un dipôle induit  $\mathbf{p}$ . Le facteur de proportionnalité entre le champ présent localement au niveau de la nanoparticule et  $\mathbf{p}$  est défini comme étant la polarisabilité  $\alpha_p$  et s'écrit (II.101) :

$$\alpha_p = 3V \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}.$$

Cette expression met en évidence l'existence d'une résonance, appelée résonance plasmonique, se manifestant aux fréquences pour lesquelles le dénominateur diverge.

Les propriétés optiques de l'or sous forme de nanoparticules diffèrent de l'or massif, du fait de la modification du libre parcours moyen des électrons, confinés par la taille réduite de la nanoparticule. Ces modifications sont prises en compte en modifiant le modèle de Drude décrivant la contribution des électrons libres à ces propriétés.

#### V.2.1.2 La matrice de polymère : le poly(alcool vinylique)

Le polymère choisi pour constituer la matrice qui va enrober les nanoparticules d'or est le poly(alcool vinylique), ou PVA.

Le PVA est un polymère à chaîne linéaire. Il est obtenu par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) (PVAc), lui-même synthétisé à partir du monomère acétate de vinyle. La réaction d'hydrolyse n'est jamais totale, elle est contrôlée de façon à garder des groupements acétate de vinyle sur la chaîne de PVA. Les segments hydrolysés interagissent entre eux par liaisons hydrogène, et le PVA dont l'hydrolyse est totale est insoluble dans l'eau du fait de la force de ces liaisons. Ainsi, pour assurer sa solubilité dans l'eau, le PVA est toujours un copolymère  $[\text{PVA}]_m[\text{PVAc}]_{(n-m)}$ . On choisit un polymère hydrolysé à 98,4 % en nombre. Il s'agit d'un PVA industriel de chez Mowiol<sup>®</sup>, le mowiol 56-98, de masse molaire en poids  $Mw = 195000 \text{ g.mol}^{-1}$ , et de degré de polymérisation en poids  $Pw = 4300$ .

La première étape de fabrication des films est la préparation de la solution de PVA. On prépare toujours des solutions de concentration massique  $\alpha_{pol,i} = 5 \%$  puis on les dilue afin de moduler la composition des films (voir section V.2.1.3). Les indications du fournisseur sont suivies pour dissoudre le PVA dans l'eau. On utilise de l'eau désionisée dans laquelle on ajoute le PVA sous forme solide. La solution est agitée et chauffée à  $60^\circ\text{C}$  pendant 30 min, puis la température est augmentée durant 1 h progressivement jusqu'à  $95^\circ\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant 1 h, puis on laisse la solution refroidir à l'air libre jusqu'à ce qu'elle revienne à température ambiante.

### Propriétés optiques du PVA

Les propriétés optiques du PVA ont été caractérisées expérimentalement par Julien Vieaud. Pour cela, il a fabriqué une série de films de PVA, d'épaisseurs variées inconnues, sur wafer de silicium par procédé de spincoating. Les différentes épaisseurs ont été obtenues en variant la concentration massique en polymère de la solution déposée sur les substrats. Ces échantillons ont été étudiés par ellipsométrie. Les données expérimentales ont été analysées en décrivant le PVA par la fonction de dispersion *New Amorphous*, équations (II.53) et (II.54). L'ensemble de la série a permis d'ajuster les paramètres du modèle et de déterminer l'épaisseur de chaque échantillon. Ainsi, la caractérisation optique du PVA est faite de manière très précise. Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau de la figure V.4, avec l'allure de la fonction de dispersion correspondante. Nous pouvons ensuite travailler sur les films composites.

Paramètres NA	PVA
$n_\infty$	1,4771913
$\omega_g$	4,9635544
$f_j$	0,1168728
$\omega_j$	7,9616528
$\Gamma_j$	3,0635026

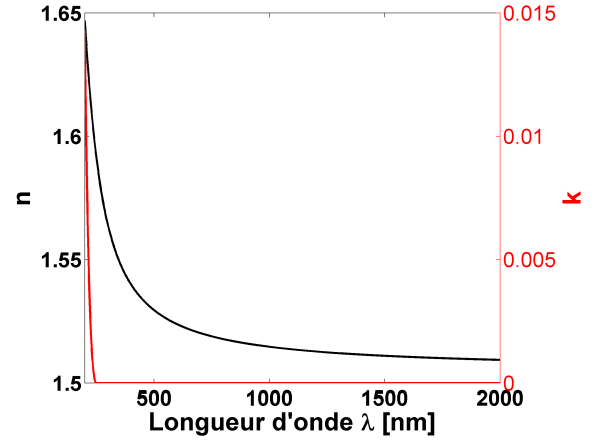


FIGURE V.4 – Paramètres du modèle *New Amorphous* déterminés expérimentalement pour le PVA et dispersion correspondante.

### V.2.1.3 Élaboration des films composites

Pour réaliser les films composites (voir figure V.5), nous mélangeons la suspension de nanoparticules avec la solution de PVA. Nous déposons ensuite le mélange sur un wafer de silicium de dimensions  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  de manière à en recouvrir toute la surface. Le film est alors formé par procédé de spin-coating, en mettant le wafer en rotation sous une accélération de  $1000\text{tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , pour atteindre une vitesse angulaire constante de  $2000\text{tr.min}^{-1}$  pendant un total de 500 s. On obtient alors un film dont l'épaisseur est comprise entre une dizaine et plusieurs centaines de nanomètres selon la composition initiale de la solution. Le temps de rotation est volontairement long afin d'assurer un séchage complet du film.

Les paramètres structuraux des films réalisés sont contrôlés à partir des concentrations des solutions initiales. La fraction volumique nominale en or du film  $f_{\text{nom}}$  se déduit de l'étape du mélange des solutions-mères et s'exprime [126]

$$f_{\text{nom}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\rho_{\text{pol}}} \left[ \left( \frac{1}{f_i} - 1 \right) \rho_{\text{eau}} + \rho_{\text{Au}} \right] \left( \frac{\alpha_{\text{pol,i}}}{\alpha_{\text{pol,i}} - 1} \right)} \quad (\text{V.2})$$

- $\rho_{\text{Au}}$ ,  $\rho_{\text{pol}}$  et  $\rho_{\text{eau}}$  sont respectivement la masse volumique de l'or, du polymère et de l'eau.
- $f_i$  est la fraction volumique en or de la solution mère de nanoparticules.
- $\alpha_{\text{pol,i}}$  et  $\alpha_{\text{pol,f}}$  sont respectivement les fractions massiques en polymère dans la solution-mère de polymère et dans la solution-fille résultant du mélange.

### V.2.1.4 Série fabriquée

Lors de travaux antérieurs, nous avons pu nous rendre compte que la stabilité des nanoparticules était insuffisante pour permettre la réalisation de films à la fois épais (régime 3D) et denses en un seul dépôt. Afin d'atteindre un régime de concentration très dense en nanoparticules, chaque dépôt de solution est contrôlé de façon à obtenir une seule monocouche de nanoparticules. L'épaisseur de la monocouche est donc en moyenne de 14 nm, et l'on multiplie les dépôts pour obtenir un film plus épais. Avant chaque dépôt, on effectue un recuit thermique de l'échantillon afin de provoquer une légère déshydratation du PVA. Cette étape avait pour but d'éviter la redissolution des couches déjà déposées par le solvant d'un nouveau dépôt. Néanmoins, l'étude du protocole dans différentes conditions de recuit et à différentes fractions volumiques a révélé que cette redissolution existait toujours. Nous avons pu aussi nous rendre compte que cette étape modifiait les propriétés optiques des films obtenus, en activant l'agrégation des nanoparticules.

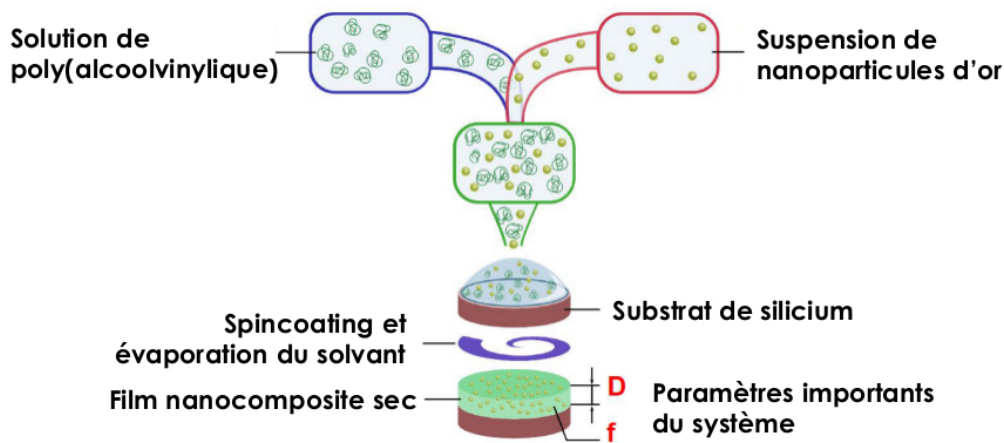


FIGURE V.5 – Schéma de fabrication des échantillons réalisés au CRPP.

Nous avons réalisé un contrôle sur un échantillon de polymère pur. Ses propriétés optiques ont été mesurées par ellipsométrie avant et après un recuit thermique sous vide d'1 h à 130° C, et nous avons observé qu'elles ne sont pas altérées par celui-ci.

La série de mesures que nous présentons est baptisée KET et concerne un échantillon qui a reçu jusqu'à quatre dépôts. L'échantillon a été recuit après chaque dépôt dans les mêmes conditions que le contrôle. Le tableau V.1 fournit les caractéristiques des différentes étapes de fabrication de l'échantillon KET pour lesquelles nous présentons nos résultats.

Échantillon	$f$ nominale	Nombre de dépôts	Recuit ou non
KET-1nr	19 %	1	non recuit
KET-1r	19 %	1	totalelement recuit
KET-2nr	19 %	2	partiellement recuit
KET-4r	19 %	4	totalelement recuit

Tableau V.1 – Tableau récapitulatif de la série KET donnant la fraction nominale, le nombre de dépôts ainsi que l'état de recuit. Un échantillon partiellement recuit signifie qu'un dépôt (non recuit) a été déposé sur un film recuit.

#### V.2.1.5 Étude structurale par réflectivité des rayons X

Nous avons réalisé des mesures sur l'échantillon KET-4 recuit, c'est-à-dire celui ayant reçu quatre dépôts de solution de polymère chargée en nanoparticules d'or, afin d'en déterminer l'épaisseur. Les mesures de réflectivité ainsi que le profil qui en est déduit sont donnés figure V.6.

L'épaisseur déterminée par la technique pour l'échantillon KET-4 recuit est de 25 nm. Cette valeur n'est pas compatible avec l'idée que chacun des dépôts effectués ait formé une monocouche bien définie de nanoparticules enrobées de polymère, auquel cas l'épaisseur du film aurait dû croître de 14 nm à chaque dépôt. Le recuit thermique semble donc avoir été insuffisant pour empêcher la redissolution de la couche déjà déposée par le solvant contenu dans le nouveau dépôt. Ceci peut être la conséquence d'un nombre de chaînes de polymère devenu trop faible lorsque l'on cherche à atteindre des fractions volumiques en or très élevées.

Il est ainsi raisonnable de penser que l'épaisseur du film au cours des étapes de dépôts successives soit toujours comprise entre 14 nm et 25 nm. Nous verrons par la suite, lors des études optiques, que sur ces films très fins dont on ne connaît pas l'indice optique, la technique d'ellipsométrie ne permet pas d'extraire précisément l'épaisseur du film. En particulier, les épaisseurs déduites des mesures optiques peuvent s'éloigner de la fourchette donnée.

Les films que nous avons fabriqués sont donc des films fins d'épaisseur inférieure à 50 nm et très concentrés en nanoparticules, avec une fraction volumique en or supérieure à 10 %.

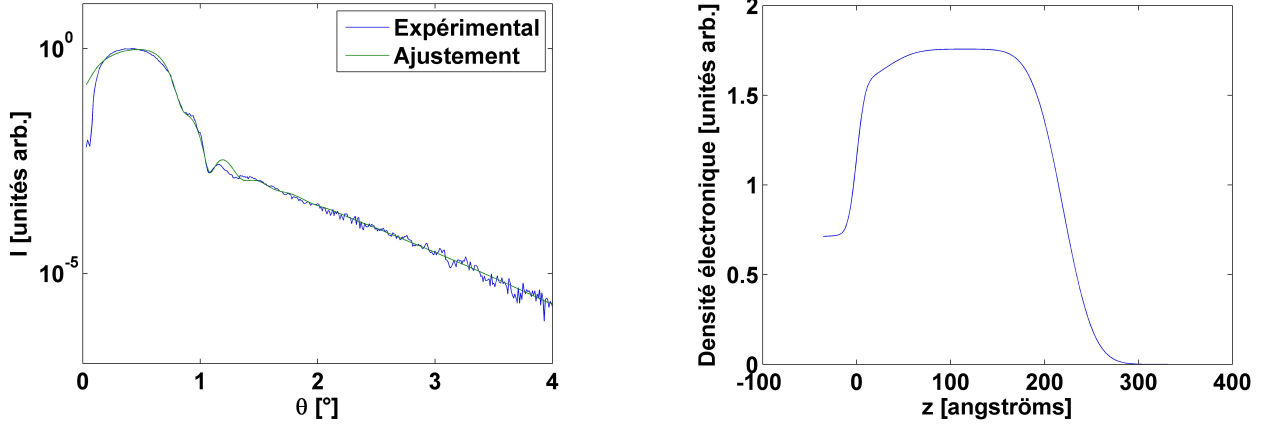


FIGURE V.6 – [Gauche] Intensité du faisceau réfléchi (en bleu) et ajustement (en vert) en fonction de l’angle d’incidence. [Droite] Profil de densité électronique extrait de l’ajustement.

Paramètres NA	PAA
$n_\infty$	1,4243987
$\omega_g$	8,9139175
$f_j$	0,1406820
$\omega_j$	7,6921191
$\Gamma_j$	0,3752494

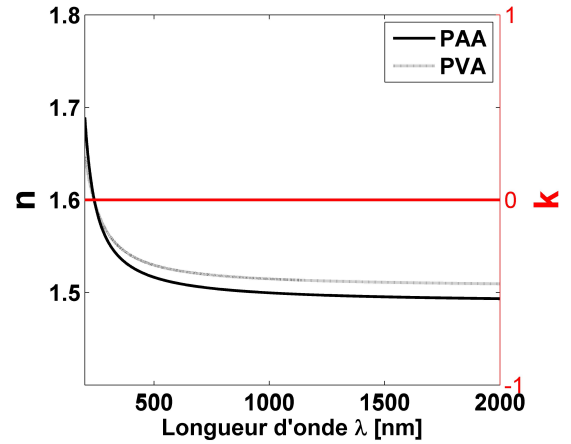


FIGURE V.7 – Paramètres du modèle *New Amorphous* déterminés expérimentalement pour le PAA et dispersion correspondante, comparée avec celle du PVA.

## V.2.2 Échantillons de UMASS

### V.2.2.1 Constitution des échantillons

Les structures fabriquées dans le cadre de cette collaboration sont réalisées afin d’explorer le domaine des milieux épais denses en nanoparticules d’or. L’équipe de J. Watkins a modifié la chimie du système afin d’améliorer la stabilisation des nanoparticules d’or, et ainsi éviter les problèmes d’agréation mentionnés pour les films denses et fins.

Concrètement, les nanoparticules d’or sont synthétisées par la méthode Turkevich, avec un diamètre moyen de 14 nm et une distribution en taille bien monodisperse. Les molécules de citrate sont ensuite remplacées par du poly(N-isopropylacrylamide), ou PNIPAM, portant une fonctionnalité thiol -SH par échange de ligand. Le PNIPAM est un polymère hydrophile qui permet la dispersion des nanoparticules dans l’eau : ses chaînes courtes permettent d’isoler efficacement les nanoparticules sans imposer une distance entre elles trop grande qui nuirait aux fractions volumiques élevées que l’on cherche à atteindre. Le milieu-hôte accueillant ces nanoparticules est le poly(acide acrylique), ou PAA. Les propriétés optiques de ce polymère étant très proches de celles du PVA utilisé pour les séries KET (voir figure V.7), la résonance des nanoparticules sera très peu affectée par ces différences et nous pourrions comparer ces échantillons avec ceux fabriqués au CRPP. La fonction de dispersion du PAA a été caractérisée par ellipsométrie sur un film référence de polymère pur.

Nous présenterons la série baptisée « YL », constituée de cinq échantillons dont les fractions volumiques nominales en or sont données dans le tableau V.2.



Échantillon	$f$ nominale
YL5	6,5 %
YL4	9,2 %
YL3	13,4 %
YL2	20,6 %
YL1	36,5 %

Tableau V.2 – Fractions volumiques nominales en or pour la série YL.

### V.2.2.2 Étude structurale

Les échantillons d'UMASS ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus sont présentés figure V.8.

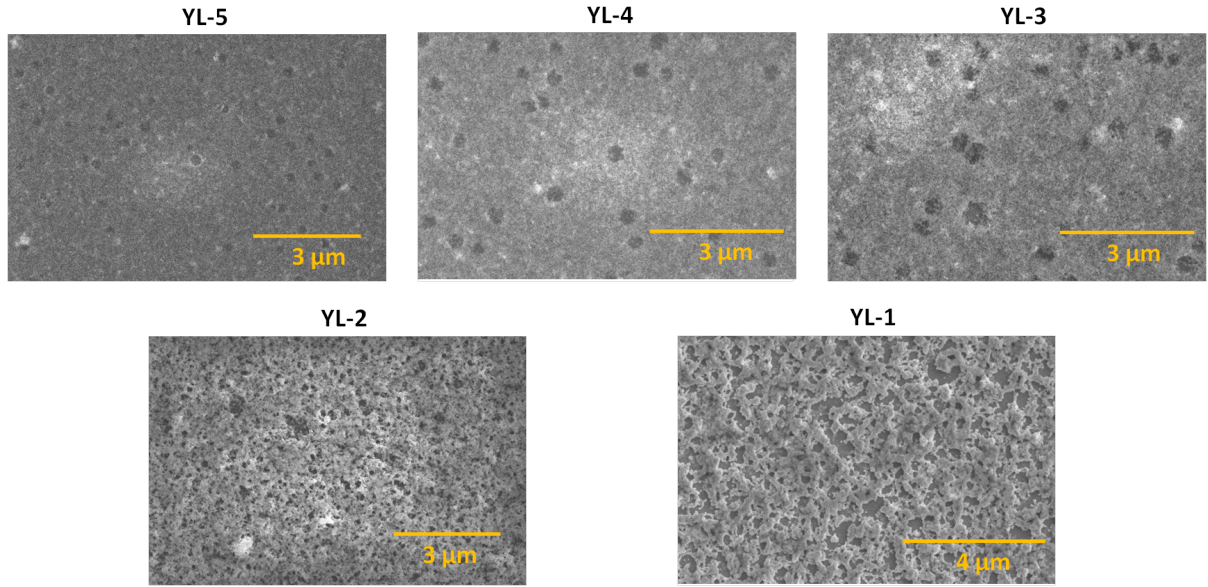


FIGURE V.8 – Clichés MEB des échantillons de la série YL.

Pour les trois premiers films (les moins denses en or), YL-5, 4 et 3, on observe des défauts sous la forme de trous d'air, dont le diamètre peut être estimé à partir des clichés à environ 250 nm. Ces trous ne perturberont pas les mesures optiques car ils ne recouvrent qu'une faible fraction de la surface des échantillons, qui apparaît par ailleurs lisse et bien définie. En revanche, pour YL-2 et 1, le film polymère démouille la surface du substrat, conduisant à une structure très différente. Les clichés à plus fort grossissement (figure V.9) montrent des films composites dont la concentration en nanoparticules est homogène. Ces échantillons sont ainsi constitués de régions connectées de polymère chargé en nanoparticules d'or, et d'air. Nous nous attendons à ce que les mesures ellipsométriques ou leur interprétation posent problème, car ces systèmes possèdent des dimensions caractéristiques qui ne peuvent plus être considérées comme très inférieures à la longueur d'onde, dans la gamme du spectre visible. Ces difficultés, ayant été confirmées lors de mesures ellipsométriques préliminaires, nous nous concentrerons dans la suite sur l'analyse des échantillons YL-5, 4 et 3 uniquement.

## V.3 Mesures optiques et extraction des indices

Dans le cas des films fins comme des films épais, les mesures ellipsométriques ont été acquises sur toute la gamme spectrale [260nm, 2066nm] pour 11 angles d'incidence, de 50° à 70° par pas de 2°. Nous rappelons que l'analyse des données expérimentales peut être réalisée de deux façons complémentaires, décrites en détail section III.1.7.2. Une première méthode consiste à décrire les propriétés optiques des films à l'aide de fonctions de dispersion dont les paramètres, ainsi que l'épaisseur du film, peuvent être ajustés. L'alternative est l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ , où l'on cherche directement les valeurs de la permittivité

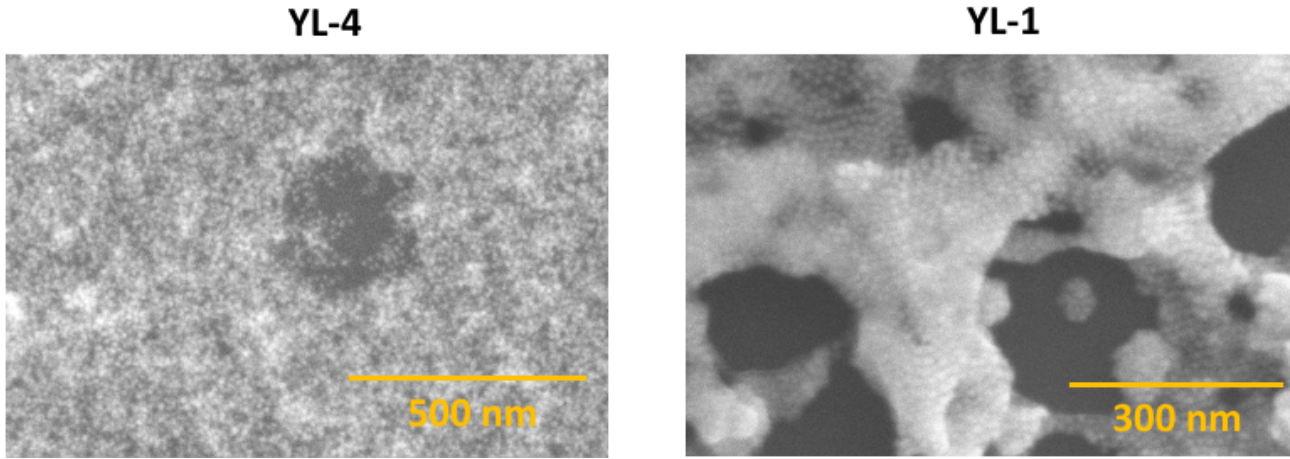


FIGURE V.9 – Clichés MEB à plus fort grossissement mettant en évidence le changement de structure entre l'échantillon YL-4 (homogène mais présentant des trous de relativement petite taille) et YL-1 (inhomogène suite à un démouillage sur le substrat).

complexe du film à chaque longueur d'onde. Dans ce dernier cas, l'épaisseur du film doit être spécifiée à l'avance dans le modèle ellipsométrique.

La démarche adoptée pour l'analyse optique des échantillons diffère selon le type de film et est développée dans les parties dédiées.

### V.3.1 Analyse optique des films denses épais (UMASS)

Dans le cas des films épais, nous commençons par déterminer l'épaisseur des films grâce à l'ajustement d'une fonction de dispersion dans la gamme infrarouge [1200 nm, 2066 nm]. Nous extrayons ensuite l'indice optique du film à l'aide d'une inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$ . Nous confrontons enfin ces résultats à une analyse indépendante par fonctions de dispersion afin d'en juger la cohérence et d'en renforcer la fiabilité.

#### V.3.1.1 Détermination de l'épaisseur par ellipsométrie

Dans un premier temps, nous cherchons à déterminer l'épaisseur des films. Pour cela, nous voulons décrire les propriétés optiques le plus simplement possible. Les films étant constitués de nanoparticules d'or, nous nous attendons à un comportement résonant dans le domaine optique. Pour de plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine infrarouge, seule la traîne de la résonance sera perceptible et pourra être approximée par une loi de Cauchy absorbante (décrite en détails section II.1.6.1) dont nous rappelons l'expression pour  $n$  et  $k$  :

$$n(\lambda) = n_{\infty} + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

$$k(\lambda) = \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}.$$

Les résultats de l'ajustement dans la gamme [1200 nm, 2066 nm] sont montrés, pour l'échantillon YL5, sur la figure V.10. L'ajustement est excellent ; de plus, grâce à la simplicité de la loi, le paramètre épaisseur devient critique pour un ajustement correct, ce qui permet d'établir cette dernière avec une très bonne fiabilité. Le tableau V.3 réunit les résultats pour toute la série.

#### V.3.1.2 Extraction des grandeurs optiques par inversions $\lambda$ -par- $\lambda$

Nous procédons ensuite à l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  en injectant les valeurs d'épaisseur trouvées précédemment dans le modèle ellipsométrique de la figure V.11. Les acquisitions correspondant aux 11 angles d'incidence sont traitées simultanément. Nous obtenons les courbes de dispersion présentées figure V.12.



Échantillon	$f$ nominale	$D$	$\chi^2$	Cauchy absorbant				
				$n_\infty$	$B$	$C$	$E$	$F$
YL5	6,5 %	144,4 nm	0,31	1,68	3,41	0,68	0,002	46,30
YL4	9,2 %	157,7 nm	0,31	1,75	5,30	0,37	8,222	1,663
YL3	13,4 %	156,8 nm	0,38	1,78	8,01	0,21	14,37	3,163

Tableau V.3 – Paramètres extraits de l'ajustement d'une loi de Cauchy absorbante sur la série YL.

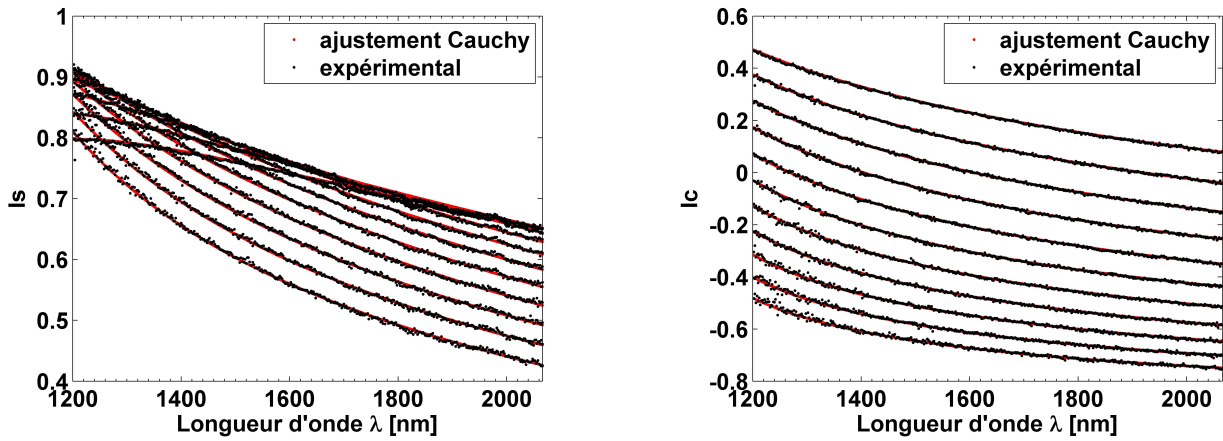
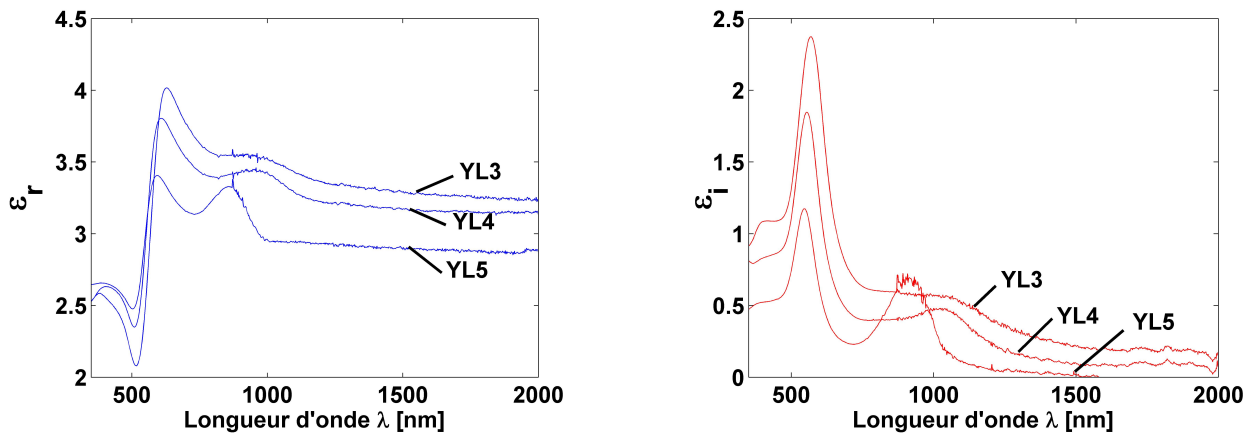
FIGURE V.10 – Ajustement dans la gamme infrarouge d'une loi de Cauchy avec absorption sur les résultats expérimentaux ( $I_s, I_c$ ) de l'échantillon YL5. Les onze jeux de courbes correspondent aux onze angles de mesure.

FIGURE V.11 – Modèle ellipsométrique utilisé pour l'analyse des échantillons de la série YL.

FIGURE V.12 – Courbes des permittivités réelle ( $\varepsilon_r$ ) et imaginaire ( $\varepsilon_i$ ) obtenues par inversion pour les échantillons YL5 à YL3.

Ces courbes de dispersion présentent deux pics que nous allons discuter plus en détail.

Le premier pic correspond au comportement résonant attendu des films composites : la partie réelle de la permittivité  $\varepsilon_r$  varie brutalement tandis que sa partie imaginaire  $\varepsilon_i$  présente un pic d'absorption. La position de la résonance se décale légèrement vers le rouge, de l'échantillon YL5 à YL3. Elle est centrée respectivement sur 540, 546, et 556 nm. Ces valeurs suggèrent que la résonance individuelle des nanoparticules est affectée par les couplages électromagnétiques entre nanoparticules qui augmentent à mesure que les échantillons sont plus concentrés.

Le second pic est en revanche inhabituel. Il est très fortement décalé vers le rouge par rapport à la résonance précédemment décrite, à 920, 1030, et 1100 nm. Si l'on regarde la qualité des inversions en traçant les courbes du  $\chi^2$ , on remarque une corrélation, avec l'apparition de fortes valeurs de  $\chi^2$  à la position du second pic (voir figure V.13 gauche), alors que l'inversion est excellente pour le reste du spectre. Nous pouvons vérifier cela en procédant à des inversions traitant chaque angle séparément, figure V.13 droite. Le  $\chi^2$  atteint alors le bruit numérique pour chacune de ces inversions, et la superposition de celles-ci montre que le second pic (et sa contrepartie en  $\varepsilon_r$ ) change avec l'angle d'incidence. Les effets pouvant expliquer cette variation angulaire sont multiples : les échantillons peuvent présenter de l'anisotropie, de la dispersion spatiale ou de la dépolarisation. Les effets de dépolarisation étant les plus simples à mettre en évidence expérimentalement, nous avons procédé à des mesures en configuration II et III de l'ellipsomètre (voir section III.1.6). La confrontation de ces deux types de mesure confirme que les échantillons dépolarisent aux longueurs d'onde correspondant aux seconds pics (cf figure V.14 pour l'échantillon YL-5), indiquant que ceux-ci sont des artefacts de mesure. L'origine précise de ces effets de dépolarisation est en revanche délicate à trouver. Nous pouvons soupçonner que l'état de surface des échantillons, en particulier les trous d'air visibles sur les clichés MEB (figures V.8 et V.9), pourraient en être responsable.

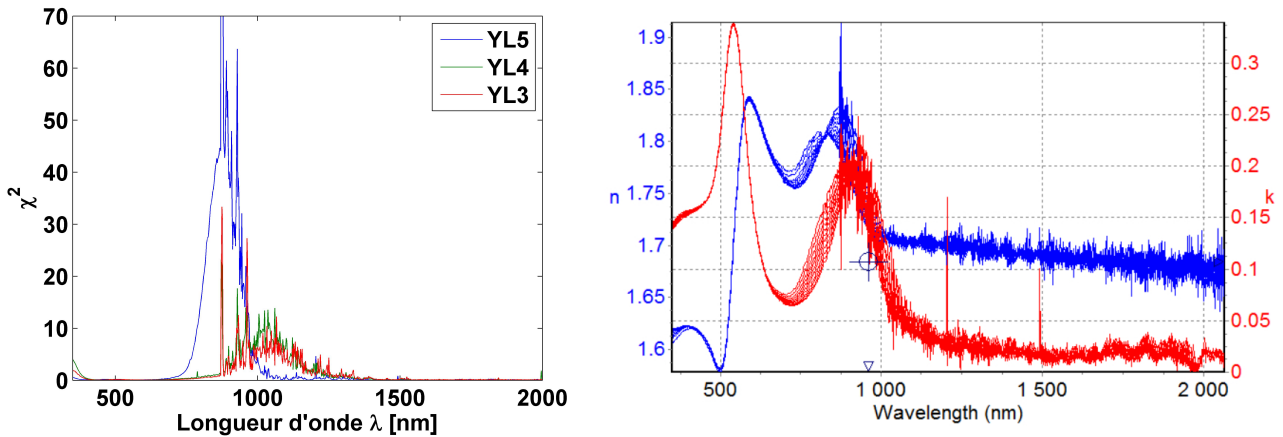


FIGURE V.13 – [Gauche]  $\chi^2$  en fonction de la longueur d'onde pour les trois échantillons YL-5 à 3. [Droite] Exemple de 11 inversions réalisées angle par angle pour l'échantillon YL-5 et mettant en évidence une dépendance angulaire du second pic.

### V.3.1.3 Extraction des grandeurs optiques par fonctions de dispersion

Nous cherchons enfin à confirmer les résultats obtenus grâce aux inversions  $\lambda$ -par- $\lambda$  en traitant les mesures différemment. Cette fois-ci, nous essayons d'ajuster un ensemble d'oscillateurs de Lorentz sur les données expérimentales. Les épaisseurs ne sont pas réajustées : nous reprenons celles trouvées en V.3.1.1. On utilise une fonction de dispersion analogue à (II.49), avec trois oscillateurs :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^3 \frac{f_j \omega_{0,j}^2}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega}. \quad (\text{V.3})$$

L'ajustement montre que ces trois oscillateurs suffisent pour reproduire tout le spectre d'acquisition, pour les trois échantillons. Le premier pic est retrouvé mais pas le second, comme attendu (voir

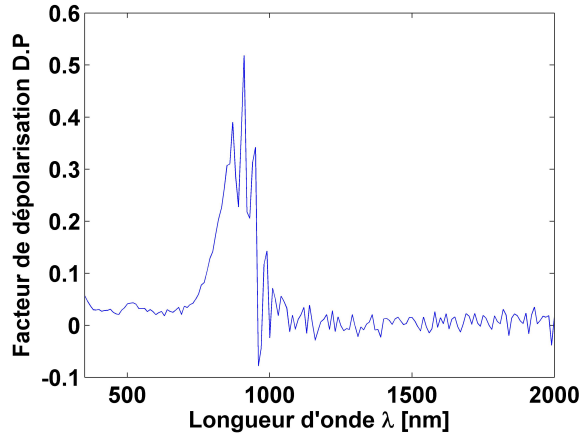


FIGURE V.14 – Facteur de dépolarisation déduit de mesures ellipsométriques en configurations II et III pour l'échantillon YL-5.

les figures V.15 et V.16 pour l'exemple du YL-3). Si l'on tente de forcer un oscillateur à décrire le second pic, en choisissant des paramètres initiaux favorables, la procédure d'ajustement le rejette. La méthode d'analyse par fonctions de dispersion nous permet donc de « filtrer » l'artefact.

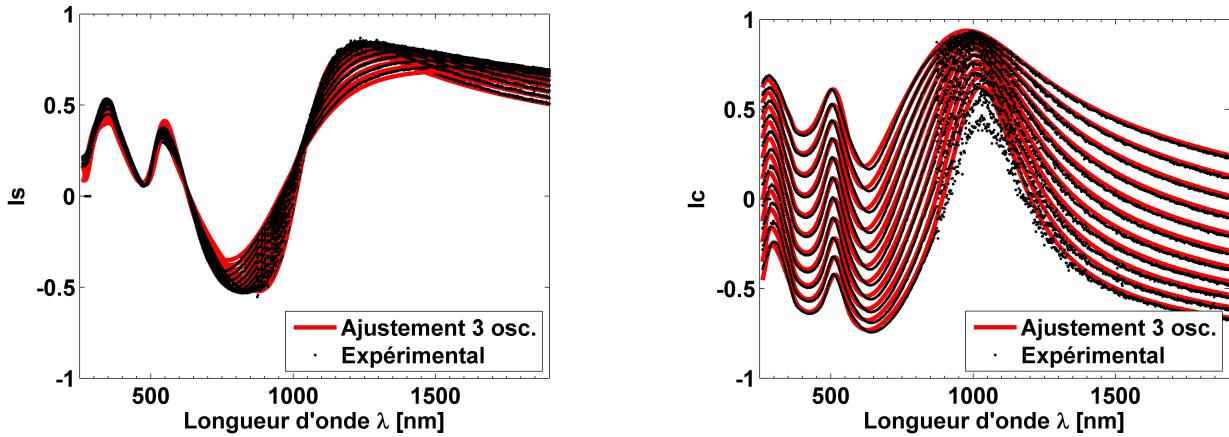


FIGURE V.15 – Résultat de l'ajustement de trois oscillateurs de Lorentz sur les onze courbes expérimentales [Gauche]  $I_s$  et [Droite]  $I_c$  de l'échantillon YL-3.

Échant.	$\chi^2$	$\varepsilon_\infty$	Oscillateur 1			Oscillateur 2			Oscillateur 3		
			$f_1$	$\omega_{0,1}$	$\Gamma_1$	$f_2$	$\omega_{0,2}$	$\Gamma_2$	$f_3$	$\omega_{0,3}$	$\Gamma_3$
YL5	12,3	2,00	0,52	6,07	2,31	0,19	3,49	1,84	0,19	3,49	1,84
YL4	14,9	0,27	2,40	13,80	10,90	0,32	3,63	3,18	0,21	2,24	0,34
YL3	10,1	0	2,04	10,50	2,02	1,07	4,45	5,98	0,27	2,19	0,33

Tableau V.4 – Paramètres extraits de l'ajustement de la fonction de dispersion (V.3) sur la série YL. Les fréquences sont exprimées en  $\text{eV}/\hbar$ .

La comparaison des résultats des inversions et des ajustements par oscillateurs de Lorentz, pour une même épaisseur de film composite, montrent des courbes de dispersion très proches, exception faite du second pic (cf figure V.17). Cette cohérence permet de renforcer la pertinence des propriétés optiques obtenues. En effet, d'une part, la résonance observée n'est pas issue d'un choix de fonctions de dispersion *ad hoc*, puisque la procédure d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  ne fait justement aucune hypothèse sur la dispersion du milieu effectif. D'autre part, la dispersion obtenue obéit aux relations de Kramers-Kronig, puisqu'elle est retranscrite par des oscillateurs de Lorentz qui y obéissent aussi, alors que la procédure d'inversion seule ne garantit pas cette propriété.

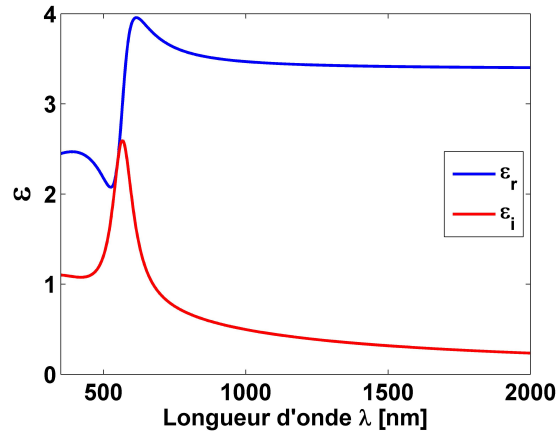


FIGURE V.16 – Fonction de dispersion obtenue de l'ajustement de trois oscillateurs pour l'échantillon YL-3.

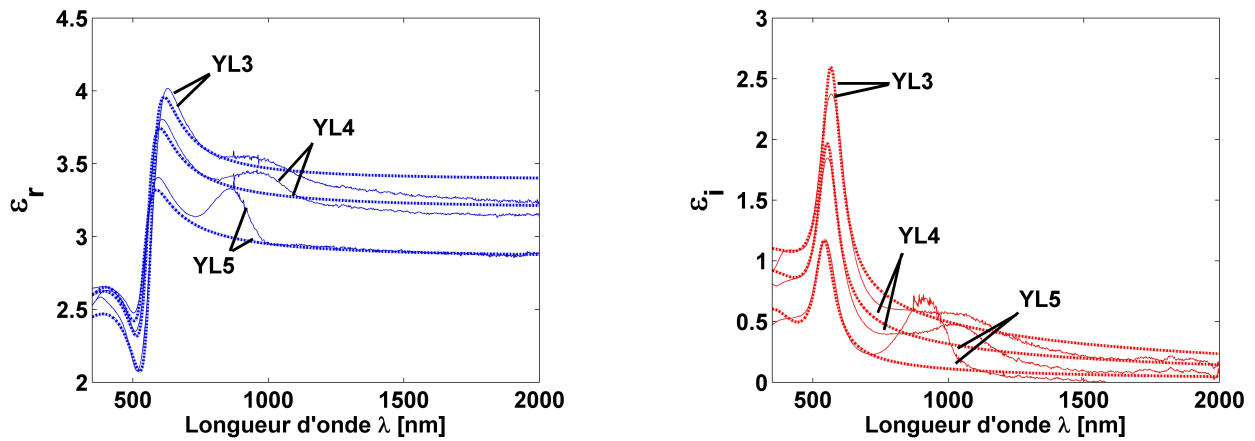


FIGURE V.17 – Comparaison des dispersions obtenues par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  (trait plein) et par l'ajustement de 3 oscillateurs de Lorentz (trait pointillé), à partir des épaisseurs trouvées par l'ajustement de Cauchy.

### V.3.1.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons obtenu les propriétés optiques de trois films composites épais de différentes fractions volumiques en nanoparticules d'or, entre 5 et 15 % typiquement, grâce à des mesures par ellipsométrie spectroscopique. Des mesures complémentaires de dépolarisation et la confrontation de deux méthodes de traitement des données ellipsométriques nous ont permis d'identifier et d'éliminer un artefact de mesure. Ces échantillons présentent une résonance qui se caractérise par une forte variation des propriétés optiques, ainsi qu'un pic d'absorption, autour de la fréquence 540 nm. La fréquence de résonance varie peu avec la fraction volumique, tandis que l'amplitude de résonance augmente. Ces résonances restent cependant trop peu marquées pour atteindre le régime où la partie réelle de la permittivité devient négative.

### V.3.2 Analyse optique des films denses fins (CRPP)

Pour les films fins, la détermination de l'épaisseur des échantillons par ellipsométrie pose problème : par exemple, la loi de Cauchy se révèle inefficace pour discriminer une valeur d'épaisseur d'une autre. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il devient impossible de déterminer séparément l'épaisseur et les propriétés optiques de ces milieux très fins. La quantité à laquelle nous nous intéressions était la section efficace d'absorption des nanoparticules. Elle faisait intervenir le produit  $Dk$  qui était invariant, ce qui éliminait toute ambiguïté liée à un choix arbitraire d'épaisseur de milieu effectif. Ici, en revanche, la quantité qui nous intéresse reste la permittivité effective  $\varepsilon_{\text{eff}}$  du matériau, en particulier parce qu'on s'intéresse maintenant à des milieux de forte densité en nanoparticules plasmoniques. La précaution que nous devons donc prendre est de ne pas la dissocier de l'épaisseur qui a été spécifiée dans le modèle ellipsométrique pour la déterminer. Du point de vue électromagnétique, ce qui caractérise le système n'est plus l'indice optique seul, mais l'ensemble {épaisseur ; indice optique}.

Pour chacun des films, nous avons vu qu'il est raisonnable de considérer que leur épaisseur est comprise entre 15 et 25 nm grâce aux mesures de réflectivité des rayons X. Nous faisons une série d'inversions  $\lambda$ -par- $\lambda$  pour différentes épaisseurs comprises dans cette fourchette afin d'observer la répartition des propriétés optiques obtenues. Nous comparons ensuite les résultats avec ceux obtenus grâce aux fonctions de dispersion.

#### V.3.2.1 Extractions des grandeurs optiques par inversions $\lambda$ -par- $\lambda$

Nous disposons d'informations sur l'épaisseur du dernier échantillon, KET-4r grâce à une mesure de réflectivité des rayons X. L'épaisseur trouvée est de 25 nm. L'ensemble des échantillons constituant la série KET possède donc vraisemblablement une épaisseur comprise entre 15 et 25 nm. L'ajustement d'une loi de Cauchy dans la gamme infrarouge ne permet plus de discriminer une épaisseur particulière dans cette fourchette. Nous réalisons alors plusieurs inversions pour un ensemble choisi d'épaisseurs afin de visualiser les dispersions possibles. De cette manière, nous pouvons déjà en dégager les principales caractéristiques.

La figure V.18 montre ainsi l'ensemble des dispersions que peut posséder l'échantillon KET-1nr. On y observe dans tous les cas une très forte résonance, très décalée vers les grandes longueurs d'onde. Le pic de résonance est centré entre 734 et 776 nm, selon l'épaisseur du film. Sur la gamme spectrale s'étendant de 500 à 750 nm, la partie réelle de la permittivité peut devenir très faible voire négative. Ce changement de signe de la permittivité correspond à un changement, d'un point de vue optique, de nature du matériau : il passe d'une réponse diélectrique à une réponse de type métallique.

La figure V.19 présente les dispersions de l'échantillon KET-1r, c'est-à-dire après un recuit thermique (1 h à 130°C). On y observe que la forme caractéristique de la résonance est dénaturée. La partie réelle comme la partie imaginaire de la permittivité ne font que croître avec la longueur d'onde, ce qui est atypique. Il n'est plus possible d'identifier de pic de résonance. La réponse de cet échantillon peut en revanche être interprétée comme la somme d'une multitude de résonances réparties sur la gamme spectrale allant de 550 à 2000 nm. Une telle réponse est donc le signe d'une agrégation massive des nanoparticules activée par le recuit thermique.

La figure V.20 présente les dispersions de l'échantillon KET-2nr. Cet échantillon est constitué de KET-1r sur lequel nous avons effectué un dépôt de solution de polymère chargé en nanoparticules. Les

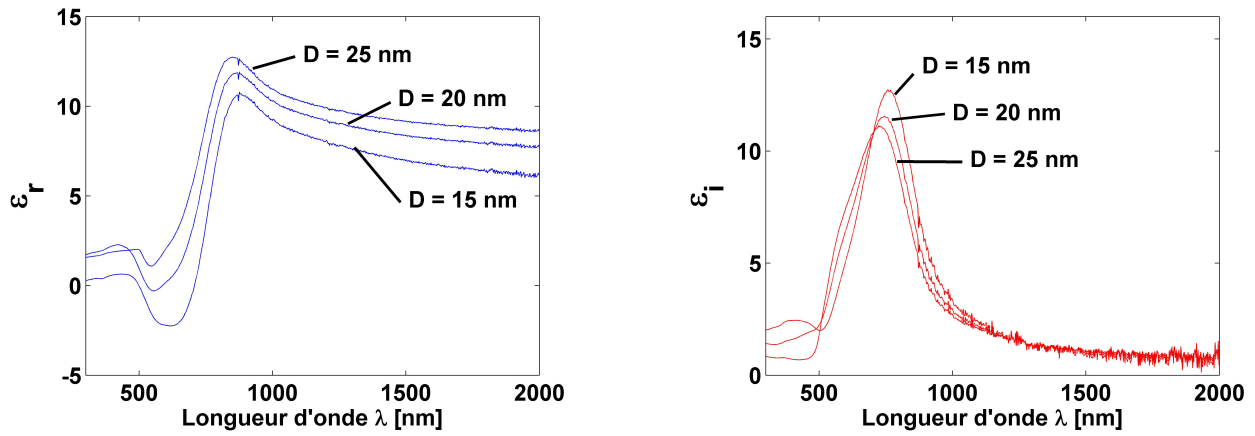


FIGURE V.18 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité du KET-1nr obtenues pour une série d'inversions réalisée avec plusieurs valeurs d'épaisseur. Les courbes correspondent à  $D = 15, 20$  et  $25$  nm dans le modèle ellipsométrique.

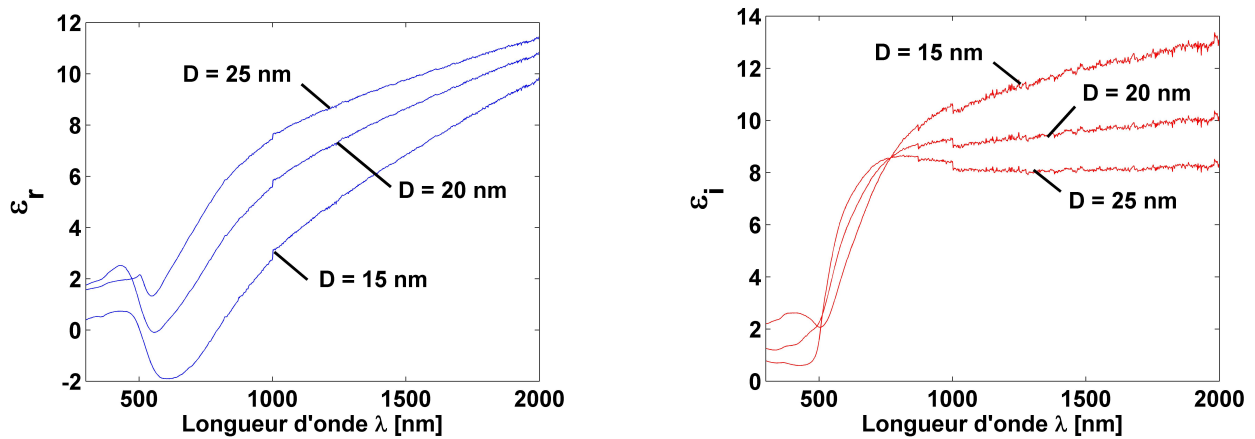


FIGURE V.19 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité du KET-1r obtenues pour une série d'inversions réalisée avec plusieurs valeurs d'épaisseur. Les courbes correspondent à  $D = 15, 20$  et  $25$  nm dans le modèle ellipsométrique.

courbes de dispersion vont dans le sens d'une coexistence de deux populations de nanoparticules : l'une agrégée et l'autre non. La forme caractéristique de la résonance est en effet à nouveau perceptible, mais nous avons conservé la croissance de la permittivité pour les grandes longueurs d'onde. L'échantillon a de remarquable que la gamme spectrale pour laquelle la partie réelle de la permittivité est négative est étendue (de 350 à 750 nm) et les valeurs prises par celle-ci sont importantes, sans ambiguïté vis-à-vis de l'épaisseur. La résonance est centrée autour de 770 nm.

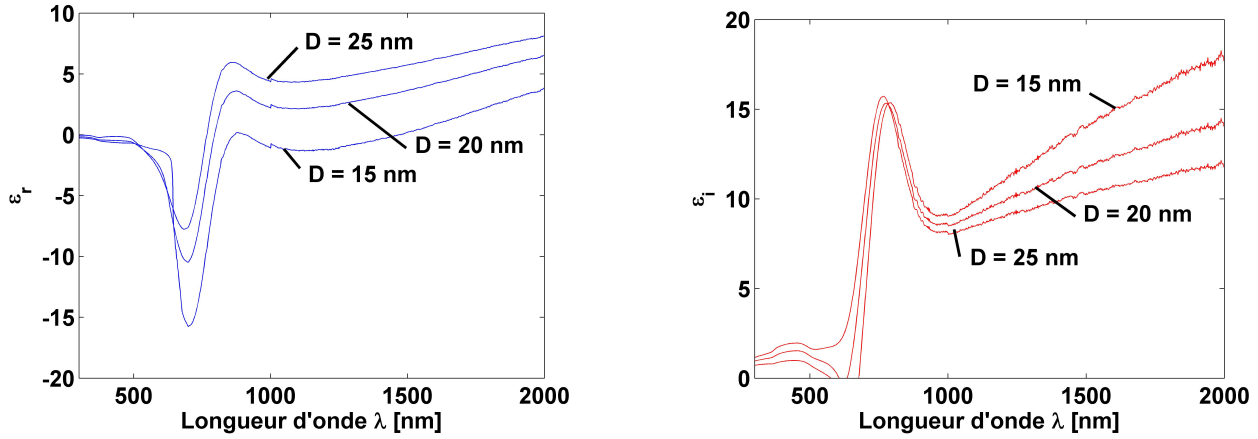


FIGURE V.20 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité du KET-2nr obtenues pour une série d'inversions réalisées avec plusieurs valeurs d'épaisseur. Les courbes correspondent à  $D = 15, 20$  et  $25$  nm dans le modèle ellipsométrique.

La figure V.21 montre les propriétés optiques extraites pour l'échantillon KET-4r. Nous remarquons que les courbes de dispersion obtenues pour des épaisseurs de milieu effectif inférieures à 25 nm ont un « accident » aux alentours de  $\lambda = 700$  nm visible pour la partie imaginaire de  $\varepsilon$ . Celle-ci tombe en effet à zéro sur toute une gamme de longueurs d'onde alors que le reste du spectre présente une allure de résonance. En réalité, l'inversion cherche à atteindre des valeurs négatives de  $\varepsilon_i$  alors qu'elle est contrainte à garder des valeurs positives. Nous en déduisons que ces courbes sont non physiques. Nous avons tracé les propriétés obtenues pour une épaisseur de milieu effectif plus grande (45 nm), et nous pouvons voir qu'elles fournissent des courbes compatibles avec celles présentées pour les échantillons précédents. Les résultats ellipsométriques semblent donc être en contradiction avec les analyses par réflectivité des rayons X. Néanmoins, du fait de la redissolution des dépôts de solution à chaque étape de déposition, nous pouvons nous attendre à ce que la structure devienne inhomogène (en épaisseur par exemple) et puisse entraîner des biais expérimentaux.

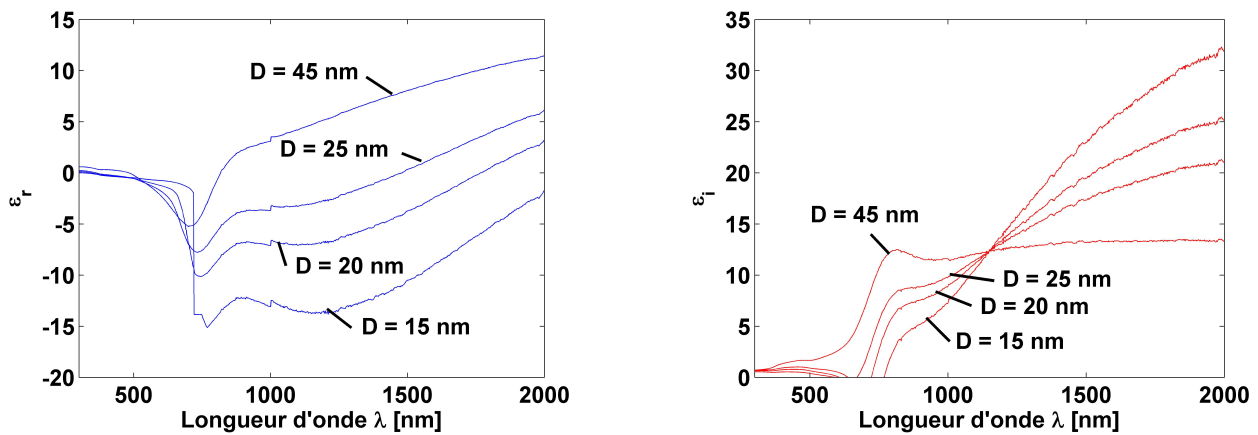


FIGURE V.21 – Parties réelle et imaginaire de la permittivité du KET-4r obtenues pour une série d'inversions réalisées avec plusieurs valeurs d'épaisseur. Les courbes correspondent à  $D = 15, 20$  et  $25$  nm dans le modèle ellipsométrique.

Enfin, le tableau V.5 réunit les  $\chi^2$  trouvés pour toutes les inversions de la série. Les faibles  $\chi^2$

montrent que les inversions se sont correctement effectuées. En revanche, les  $\chi^2$  varient très peu avec la valeur imposée pour l'épaisseur : les inversions ne permettent donc pas de discriminer une valeur d'épaisseur particulière pour ces films.

$\chi^2$	KET-1nr	KET-1r	KET-2nr	KET-4r
$D = 15$ nm	0,11	0,077	0,91	3,3
$D = 20$ nm	0,11	0,072	0,061	0,52
$D = 25$ nm	0,11	0,068	0,060	0,075
$D = 45$ nm	/	/	/	0,090

Tableau V.5 –  $\chi^2$  globaux des différentes inversions réalisées sur la série KET.

Avant de discuter des résultats obtenus, nous allons analyser les données expérimentales à l'aide des fonctions de dispersion.

### V.3.2.2 Extractions des grandeurs optiques par fonctions de dispersion

Nous traitons maintenant les données expérimentales par une collection d'oscillateurs de Lorentz. Pour la série KET, nous nous sommes limités à une fonction de dispersion à deux oscillateurs :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{0,j}^2}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega}. \quad (\text{V.4})$$

L'utilisation d'un troisième oscillateur n'améliore pas significativement l'ajustement. Nous ajustons à la fois les paramètres des oscillateurs ainsi que l'épaisseur du film (cf figure V.22), et nous comparons le résultat à l'inversion obtenue pour la même épaisseur (valant 17,75 nm). Pour KET-1nr, on obtient les courbes de la figure V.23.

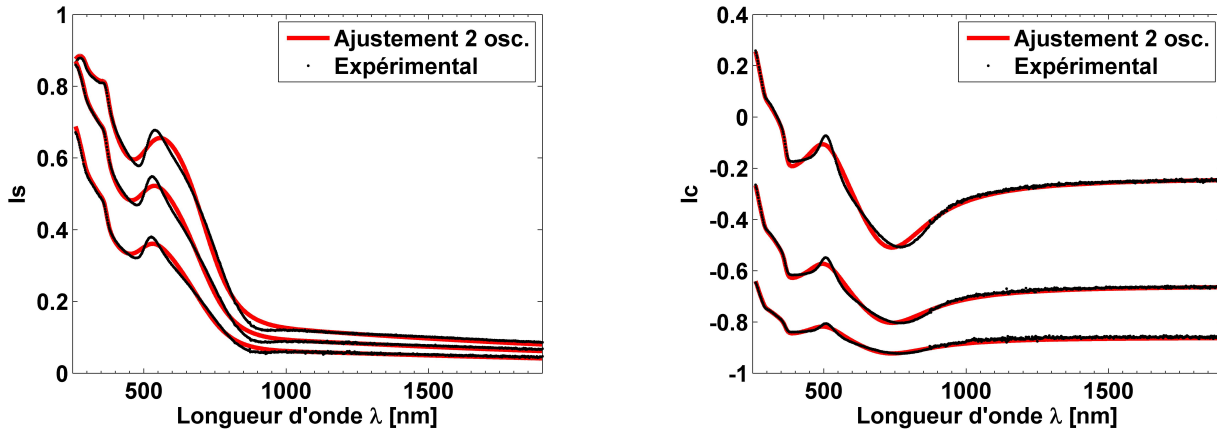


FIGURE V.22 – Résultat de l'ajustement de deux oscillateurs de Lorentz sur les trois courbes expérimentales [Gauche]  $I_s$  et [Droite]  $I_c$  de l'échantillon KET-1nr.

La cohérence des courbes est satisfaisante, et nous renforçons ainsi la fiabilité de la dispersion extraite. Son caractère résonant a été démontré sans l'utilisation d'oscillateurs, mais nous savons qu'elle respecte les contraintes physiques liées aux relations de Kramers-Kronig grâce à eux.

### V.3.2.3 Conclusions

Dans cette partie, nous avons analysé les films composites fins et denses en nanoparticules d'or par ellipsométrie. La finesse des films implique que nous devons être prudents quant au sens des propriétés optiques extraites : l'épaisseur choisie dans le modèle ellipsométrique pour le milieu effectif a une influence sur celles-ci.

Les propriétés optiques des films étudiés présentent une résonance très marquée et fortement décalée vers le rouge (770 nm) comparé à celle des nanoparticules individuelles. Les recuits thermiques



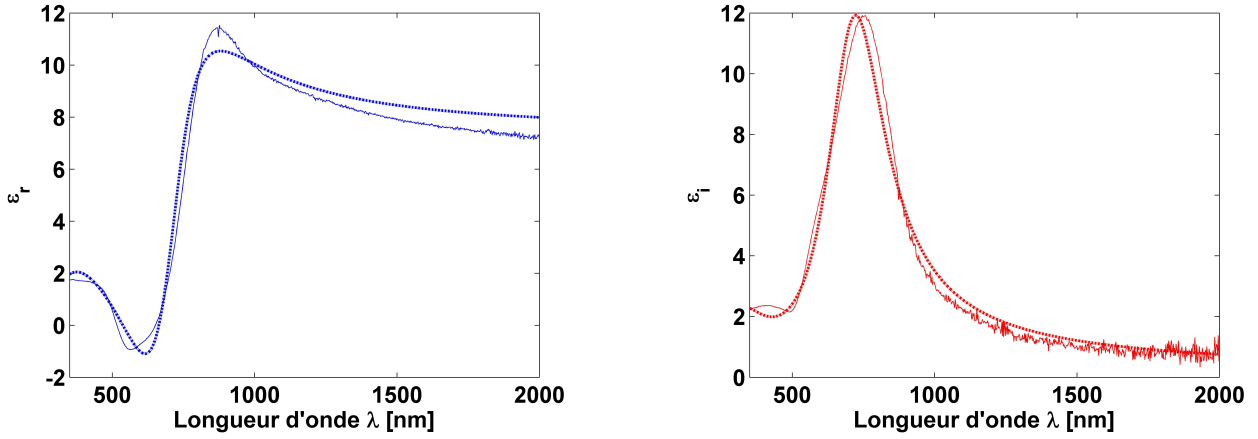


FIGURE V.23 – Comparaison des dispersions obtenues par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  et par l'ajustement de 2 oscillateurs de Lorentz pour KET-1nr. L'épaisseur choisie pour l'inversion est issue de l'ajustement des 2 oscillateurs et vaut 17,75 nm.

ont pour conséquence un étalement de la résonance, probablement du fait d'une agrégation conséquente des nanoparticules, et sont donc à éviter.

Pour certains des films, nous avons observé une résonance suffisamment forte pour induire des valeurs de la permittivité réelle négatives dans une gamme finie de longueurs d'onde, sans ambiguïté vis-à-vis de l'épaisseur de milieu effectif choisie. Nous en déduisons que ces films présentent bien le comportement optique hybride souhaité, c'est-à-dire métallique dans une gamme de longueurs d'onde parfois étendue (de 350 nm à 750 nm) et diélectrique en dehors de cette gamme.

Bien que l'analyse optique des échantillons provenant de l'équipe de J. Watkins soit facilitée par leurs épaisseurs importantes, qui permettent de les considérer comme des matériaux tridimensionnels de permittivité bien définie, ces échantillons ne remplissent pas l'objectif que nous nous étions fixés. Ils ne sont pas en effet suffisamment chargés en nanoparticules d'or pour atteindre le régime de la permittivité réelle négative.

## V.4 Discussion des résultats, lois de milieu effectif

Nous souhaitons maintenant interpréter les dispersions obtenues à l'aide de lois décrivant la physique des systèmes étudiés. Un point de départ approprié est la loi de mélange de Maxwell-Garnett [104] (voir partie II.4.2). C'est une loi simple, bien adaptée à la description de la réponse de nanoparticules plasmoniques dans une matrice diélectrique. Son domaine de validité, cependant, est limité au régime dilué, car elle ne tient pas compte des couplages entre nanoparticules [127]. Dans ce chapitre, nous allons comparer cette loi à nos résultats expérimentaux, ce qui nous amènera à proposer et étudier une modification à la simple loi de Maxwell Garnett permettant de rendre compte de nos résultats.

### V.4.1 Échec de la loi de Maxwell-Garnett standard

On rappelle que cette loi de mélange s'exprime dans sa forme standard comme

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_h + 3f\varepsilon_h \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_p - \varepsilon_h)},$$

où  $\varepsilon_h$  et  $\varepsilon_p$  désignent respectivement les permittivités du milieu hôte et des nanoparticules, supposées connues. L'utilisation de cette loi peut donc permettre d'estimer les paramètres structuraux des films : leur épaisseur  $D$  et leur fraction volumique en or  $f$ .

#### V.4.1.1 Films denses épais

Nous utilisons tout d'abord le logiciel de l'ellipsomètre DeltaPsi2 pour tenter un ajustement de la loi de Maxwell-Garnett sur les données expérimentales ( $I_s, I_c$ ) des échantillons de la série YL. Les

résultats sont reportés dans le tableau V.6. La qualité des ajustements de Maxwell-Garnett sur la gamme spectrale complète est médiocre pour les trois échantillons YL-5 à 3.

Échantillon	$f$ nominale	Maxwell-Garnett			Maxwell-Garnett (UV)			Cauchy abs.
		$f$	$D$	$\chi^2$	$f$	$D$	$\chi^2$	$D$
YL5	6,5 %	8,3 %	141,2 nm	57,1	7,0 %	146,8 nm	4,14	144,4 nm
YL4	9,2 %	13,0 %	146,7 nm	64,1	13,1 %	151,0 nm	5,84	157,7 nm
YL3	13,4 %	17,4 %	135,7 nm	96,5	15,1 %	146,5 nm	35,9	156,8 nm

Tableau V.6 – Paramètres extraits de l’ajustement de la loi de Maxwell-Garnett sur la série YL, sur la gamme spectrale complète de mesure et sur une gamme restreinte dans l’UV (de 260 à 450 nm). La dernière colonne rapporte les épaisseurs déterminées par la loi de Cauchy absorbante.

La figure V.24 montre le résultat de l’ajustement de la loi de Maxwell-Garnett sur les données expérimentales dans le cas de l’échantillon YL5, pour un  $\chi^2$  de 57,1.

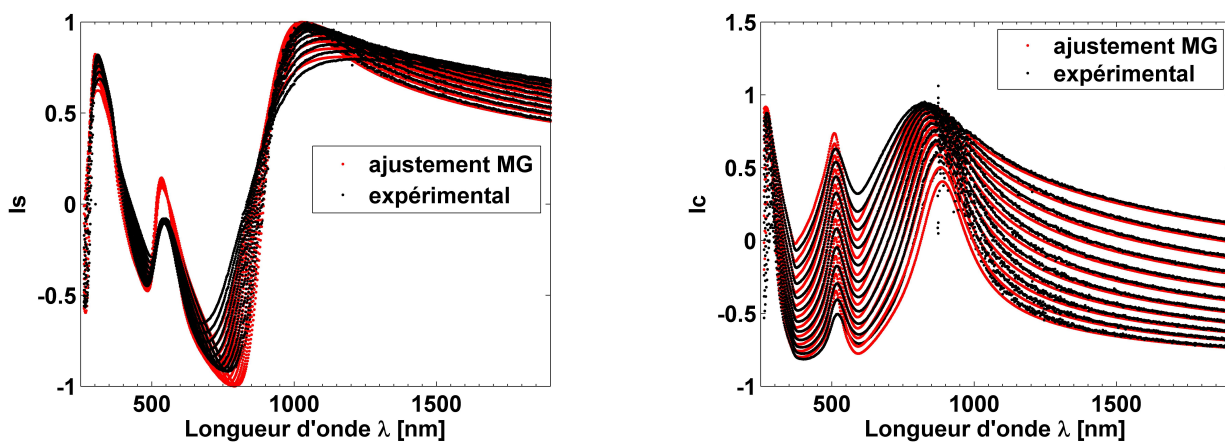


FIGURE V.24 – Courbes de  $I_s$  (à gauche) et  $I_c$  (à droite) mesurées expérimentalement et calculées théoriquement au travers d’un modèle ellipsométrique pour un film dont la dispersion est donnée par la loi de Maxwell-Garnett.

On peut y voir que l’ajustement s’écarte particulièrement des mesures expérimentales entre 500 et 1000 nm. Cela se répercute sur les courbes d’indice, figure V.25, si l’on compare la dispersion obtenu par Maxwell-Garnett et celle donnée par l’inversion pour la même épaisseur de film. L’amplitude de la résonance est surestimée par Maxwell-Garnett et sa largeur est trop fine. Le désaccord relatif au second pic ne doit cependant pas être pris en compte puisqu’il résulte de phénomènes de dépolarisation de l’échantillon. Dans le cas de YL-4 et YL-3, la position n’est plus correctement retranscrite.

Ces désaccords entre les données expérimentales sur les films composites et la loi de Maxwell-Garnett ne sont pas surprenants, dans la mesure où on sait que cette loi ne tient pas compte de couplages électromagnétiques entre nanoparticules, qu’on peut supposer existants dans les films étudiés ici, du fait de leur densité en or élevée. Avant de discuter de possibles modifications à la simple loi Maxwell-Garnett, dans le paragraphe suivant, nous proposons d’utiliser cette loi pour estimer la fraction volumique en or présente dans les composites.

Estimer la fraction volumique en or réellement présente dans le film composite est une tâche difficile. Parmi les méthodes de détermination possibles, on peut citer l’analyse thermogravimétrique (ATG), mais son utilisation est limitée car, le film étant de petites dimensions, les masses des différents constituants sont très faibles. La méthode est de surcroît destructive et ne permet donc pas de faire du suivi dépôt par dépôt.

Nous avons tenté d’utiliser la loi de Maxwell-Garnett pour estimer la quantité d’or des films à partir des mesures optiques. Nous avons vu que cette loi n’ajuste pas les mesures expérimentales sur l’ensemble de la gamme spectrale, mais nous proposons une analyse se restreignant au domaine de l’ultraviolet.

En effet, dans la gamme spectrale que nous étudions, la réponse optique de l’or est régie par les transitions interbandes et intrabandes. Les transitions intrabandes (dominantes dans la gamme

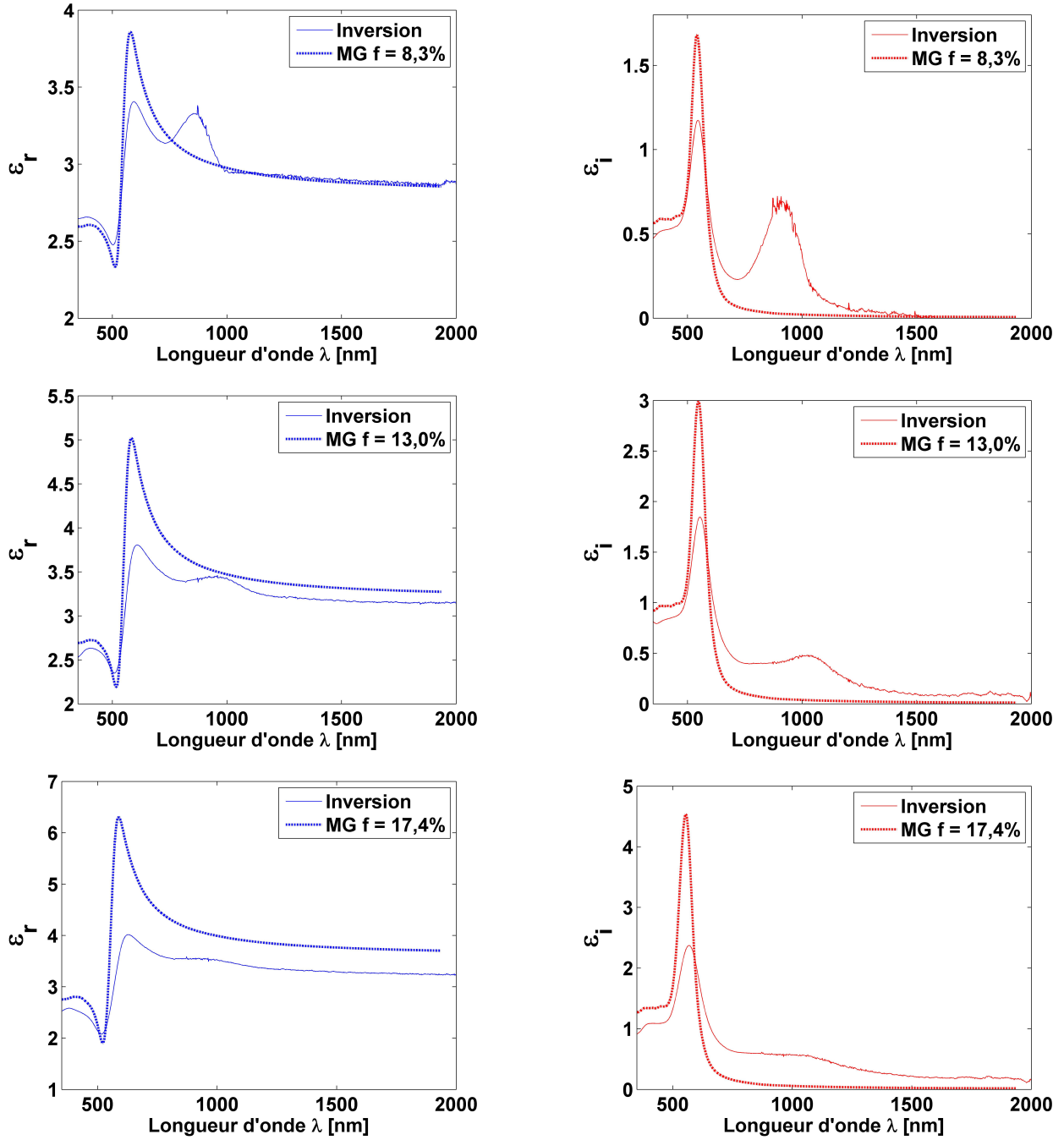


FIGURE V.25 – Comparaison des dispersions obtenues par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  et par l'ajustement de la loi de Maxwell-Garnett pour les échantillons YL-5, 4 et 3 (de haut en bas). L'épaisseur choisie est celle obtenue par MG.

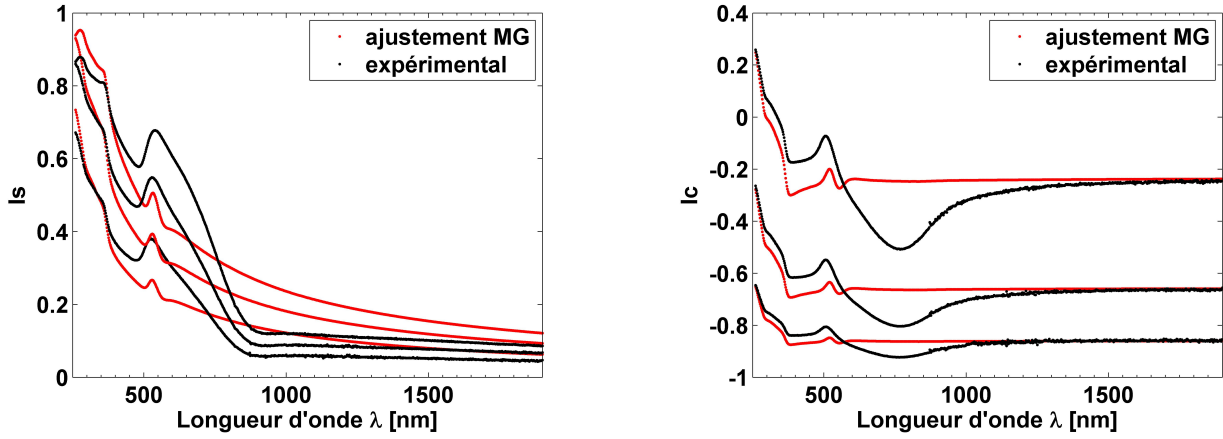


FIGURE V.26 – Comparaison des courbes de  $(I_s, I_c)$  expérimentales et issues de l'ajustement de la loi de Maxwell-Garnett pour l'échantillon KET-1nr.

visible) sont celles qui donnent naissance aux plasmons de surface, car elles concernent les électrons de conduction du métal. Puisqu'ils sont liés à l'existence d'une interface, les plasmons sont très sensibles à la géométrie du système physique. Dans les transitions interbandes (qui dominent dans la gamme ultraviolet), les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction du métal. On peut donc s'attendre à ce que ces transitions soient bien moins affectées par la forme des nanoparticules, car elles dépendent surtout de la réponse individuelle des atomes d'or. Dans le cas interbande, la réponse optique sera donc proportionnelle au nombre d'atomes d'or, quelle que soit la manière dont ils sont organisés. Nous avons donc ajusté la loi de Maxwell-Garnett dans l'ultraviolet (entre 260 et 450 nm), où les transitions interbandes dominent (cf tableau V.6). Le  $\chi^2$  ne peut pas être comparé directement à celui des ajustements réalisés sur la gamme spectrale complète, puisqu'il y a moins de points de mesure sur lesquels la comparaison expérience-théorie est faite. Néanmoins, nous avons cette fois-ci quelque chose de satisfaisant pour YL5, 4 et 3. Cet ajustement de la simple loi de Maxwell-Garnett donne également accès à une détermination de l'épaisseur des films. Ces valeurs, reportées dans le tableau V.6, concordent avec les épaisseurs de film extraites des ajustements, dans la gamme infra-rouge, de la loi de Cauchy absorbante, ce qui tend à confirmer la cohérence des résultats. Nous pouvons ainsi affirmer que les fractions volumiques en or pour ces trois films sont respectivement proches de 7,0 %, 13,1 % et 15,1 %.

#### V.4.1.2 Films denses fins

Si l'on répète la démarche appliquée aux films épais dans le cas des films fins, on remarque que la loi de Maxwell-Garnett n'est plus du tout adaptée à la description des propriétés optiques des films. Pour KET-1nr, les courbes des figures V.26 et V.27 montrent ce désaccord au niveau des mesures expérimentales et des dispersions extraites, respectivement. Ces dernières mettent en évidence que la loi de Maxwell-Garnett ne peut plus s'appliquer : les fractions volumiques en or requises pour modéliser le décalage en longueur d'onde de la résonance (située pour KET-1nr à 758 nm) sont de l'ordre de 70 %. Ces valeurs n'ont plus de sens, puisque nous utilisons la loi de Maxwell-Garnett en supposant que le polymère constitue le milieu hôte, ce qui ne peut être le cas avec  $f = 70\%$  !

La loi de mélange de Maxwell-Garnett est ainsi mise en échec. L'ajustement de Maxwell-Garnett dans le domaine UV donne une fraction volumique comprise entre 30 et 40 % pour toute la série KET si l'on limite l'épaisseur du film à 25 nm. Tout comme la loi de Cauchy ici, la loi de Maxwell-Garnett ne nous permet pas de déterminer l'épaisseur du film. Nous en attribuons la raison à l'absence de franges d'interférences dans le signal réfléchi due à la finesse des films.

En effet, prenons un matériau dont les propriétés optiques sont très faciles à décrire, comme un indice constant sur une large gamme donnée de longueurs d'onde par exemple. Le coefficient de réflexion de ce matériau sera lui aussi constant s'il est semi-infini ; il sera en revanche modulé pour une couche de matériau finie. Cette modulation donne ainsi une information directe sur l'épaisseur de la

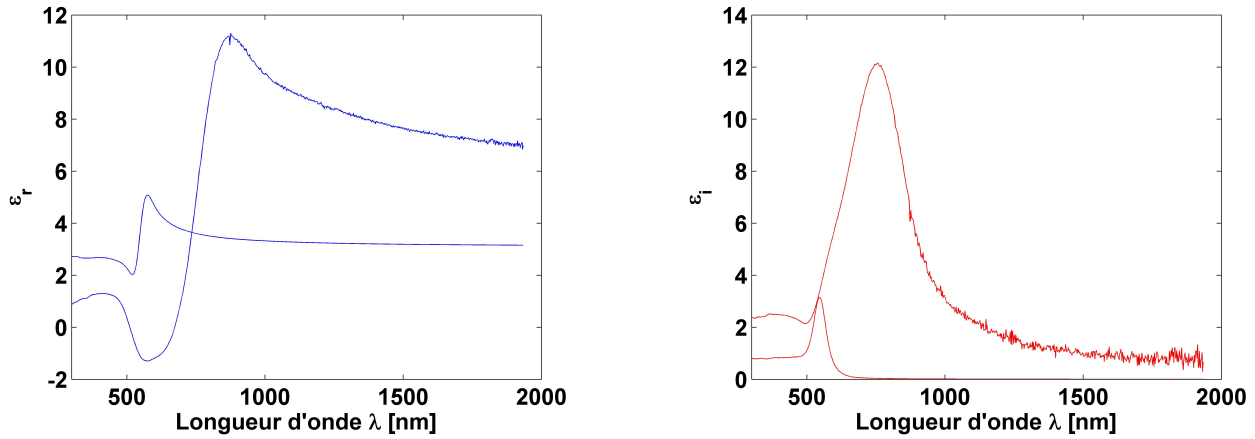


FIGURE V.27 – Permittivités réelles (à gauche) et imaginaires (à droite) de KET-1nr obtenues par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  et par ajustement de Maxwell-Garnett. L'épaisseur du film prise pour l'inversion est celle trouvée par Maxwell-Garnett, par souci de cohérence.

couche. Néanmoins, si cette couche est trop fine, le déphasage accumulé par une onde incidente sera très faible quelle que soit sa longueur d'onde, et les interférences seront constructives pour toute la gamme spectrale analysée : l'information sur l'épaisseur n'est plus accessible, exceptée en explorant une gamme de longueurs d'onde plus courtes. Bien que l'ellipsométrie soit une technique suffisamment sophistiquée pour pouvoir déduire l'épaisseur de films continus extrêmement fins comparés aux longueurs d'onde de mesure, le caractère composite des films, associé à un contraste optique important des milieux constitutifs utilisés, semble nuire à sa précision.

#### V.4.2 Extension de la loi de Maxwell-Garnett par l'approche des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes

##### V.4.2.1 Motivation

Comme les courbes de la partie V.4.1 le montrent clairement, la loi de mélange de Maxwell-Garnett n'est plus valable pour décrire correctement la dispersion de films composites denses. L'hypothèse de l'absence de couplages électromagnétiques entre nanoparticules ne peut plus être vérifiée pour des fractions volumiques sensiblement élevées ( $f > 15\%$ ). Même pour des fractions plus modestes ( $f \sim 5\%$ ), le caractère désordonné des films peut entraîner l'existence de couplages de manière statistique, et donc un écart aux valeurs fournies par Maxwell-Garnett. Dans un second temps, l'étude des propriétés optiques par des fonctions de dispersion, par exemple de type oscillateur de Lorentz, ne permet souvent qu'une approche purement descriptive. La nécessité de recourir à plusieurs oscillateurs peut s'accompagner d'une perte de sens des paramètres de la fonction de dispersion. La fonction de dispersion obtenue doit alors s'interpréter en globalité et non plus comme un ensemble d'oscillateurs ayant chacun un sens physique bien précis. Dans ces conditions, l'évolution des paramètres des oscillateurs d'un échantillon à l'autre devient difficile à interpréter. Un nouveau modèle restaurant ce sens physique est donc bienvenu.

La description précise des couplages électromagnétiques entre nanoparticules est une démarche complexe. Dans le cas le plus simple d'un dimère de nanoparticules couplées, plusieurs aspects du problème doivent être appréhendés.

- Le problème est auto-consistant : sous l'effet du champ électrique excitateur, une première nanoparticule crée son propre champ électrique qui influe aussi sur la particule voisine. Cette seconde particule va alors rétroagir sur la première par sa propre réponse électromagnétique. Le couplage global comporte donc de multiples contributions dont il faut, en toute rigueur, tenir compte.
- Le champ dipolaire créé par une nanoparticule est fortement inhomogène. La réponse d'une particule voisine ne peut donc plus être considérée comme dipolaire, et de nouveaux termes multipolaires doivent être pris en compte dans le calcul.

- La taille totale du dimère peut être suffisamment importante pour que le champ excitateur ne puisse plus y être considéré comme homogène. Les effets de retard déphasent alors les réponses des nanoparticules individuelles et modifient le comportement électromagnétique du dimère.

L'ensemble de ces points rend le problème difficile à modéliser. Les nombreuses hypothèses simplificatrices à supposer pour pouvoir aboutir à des formules analytiques valides restreignent fortement la généralité du modèle. Nous proposons dans la partie suivante un modèle phénoménologique plus souple présentant les avantages de décrire une large gamme de cas de figure et de présenter des paramètres dont le sens physique est apparent.

#### V.4.2.2 Présentation du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes

Le modèle que nous proposons consiste à décrire les couplages électromagnétiques entre nanoparticules comme une modification de leur réponse individuelle. Plus précisément, nous considérons que la polarisabilité d'une nanoparticule, initialement isotrope, devient anisotrope lorsqu'elle est sensible aux champs créés par ses voisines. Dans cette vision, nous oublions donc délibérément le détail du champ local qui règne au niveau d'une nanoparticule, et nous disons simplement qu'elle ne répond plus de la même façon au champ macroscopique selon la direction de ce dernier. Cette démarche est phénoménologique, car nous savons qu'il n'y a pas équivalence entre ces deux descriptions. Ce modèle constitue une approche purement descriptive des propriétés optiques des structures étudiées. Il est néanmoins relativement facile à mettre en place. Le détail théorique du modèle peut être trouvé dans l'annexe II. Nous présentons ci-dessous les points importants du modèle.

#### V.4.2.3 Ingrédients

Le modèle des polarisabilités anisotropes se base sur la formule de Maxwell-Garnett. Il en diffère cependant à plusieurs niveaux.

##### Polarisabilités ellipsoïdales

Une nanoparticule sphérique répond à un champ statique externe de manière isotrope. Sa polarisabilité est un scalaire et peut elle-même être représentée dans l'espace par une sphère. Lorsqu'au moins deux nanoparticules sont voisines l'une de l'autre, nous faisons l'hypothèse que leurs polarisabilités sont déformées. La forme la plus simple permettant de décrire la déformation d'une sphère est l'ellipsoïde et nous considérons par conséquent que la polarisabilité des nanoparticules devient ellipsoïdale, comme illustré sur la figure V.28. La polarisabilité  $\bar{\alpha}$  est alors un tenseur de rang 2 qui s'écrit, dans le système d'axes propres lié à l'ellipsoïde,

$$\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix}. \quad (\text{V.5})$$

Chaque composante  $\alpha_i$  est donnée par l'expression

$$\alpha_i = V \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + N_i (\varepsilon_p - \varepsilon_h)}, \quad (\text{V.6})$$

où le coefficient  $N_i$  est appelé facteur de dépolarisation, dans la direction  $i$ . Il est lié au rapport d'aspect des ellipsoïdes et vaut 1/3 dans le cas d'une sphère.

##### Orientations aléatoires et distribution d'ellipsoïdes

Les films composites étudiés ici sont des milieux désordonnés, la structure ne possède donc pas d'orientation préférentielle. Les multimères de nanoparticules peuvent s'orienter librement, tout comme les ellipsoïdes dont nous nous servons pour décrire leurs propriétés électromagnétiques. Afin de trouver une loi de milieu effectif, il est nécessaire de traiter le cas général (ce qui est fait dans l'annexe II). Cette loi s'écrit [103]

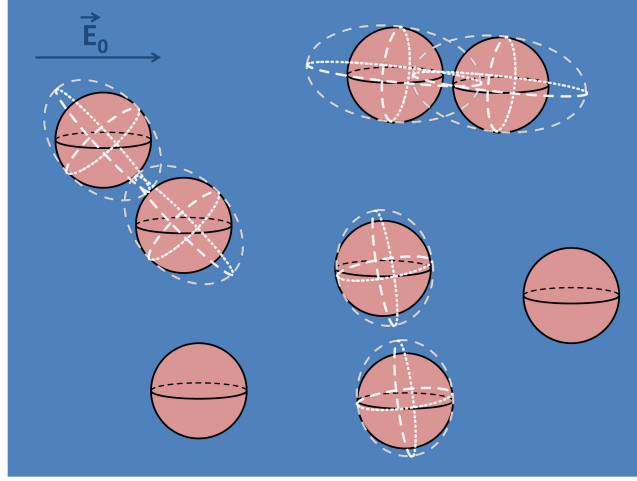


FIGURE V.28 – Illustration de la déformation des polarisabilités pour des nanoparticules couplées. Les couplages sont plus intenses pour des nanoparticules proches les unes des autres, ce qui accroît le rapport d'aspect des polarisabilités ellipsoïdales. Les couplages décrits peuvent concerner plus de 2 particules en interaction.

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{(1-f)\varepsilon_m + f\beta\varepsilon_p}{(1-f) + f\beta}, \quad (\text{V.7})$$

où

$$\beta = \iint P(N_1, N_2) \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3} dN_1 dN_2 \quad (\text{V.8})$$

décrit la structure microscopique du milieu (nous ne détaillerons pas les facteurs  $\lambda_i$  ici). Il fait en effet intervenir la distribution de probabilité de forme des ellipsoïdes  $P(C, N_1, N_2)$ . Le paramètre  $C$  décrit la largeur de la distribution et  $(N_1, N_2)$  la géométrie de l'ellipsoïde sur laquelle elle est centrée.

### Distribution bimodale

Lorsque cela s'avérera nécessaire, nous aurons recours à une distribution de probabilité bimodale  $P_{\text{bim}}$ , c'est-à-dire mettant en jeu deux populations distinctes pour décrire les polarisabilités des nanoparticules. Elle s'écrira

$$P_{\text{bim}} = B [P(N_1, N_2) + RaP(N_1 + T, N_2 + T)] \quad (\text{V.9})$$

où  $B$  est un nouveau facteur de normalisation,  $Ra$  un paramètre permettant de contrôler le poids relatif de chaque population, et  $T$  un facteur de translation afin de centrer la seconde population sur un ellipsoïde particulier.

#### V.4.2.4 Conclusion

Ce modèle permet d'étendre le domaine de validité de la loi de mélange de Maxwell-Garnett en prenant en compte les couplages électromagnétiques entre nanoparticules voisines. Il considère pour cela que la polarisabilité des nanoparticules devient un ellipsoïde dont le rapport d'aspect croît avec l'intensité du couplage. Lorsque l'orientation des multimères est aléatoire, nous prenons pour polarisabilité moyenne la moyenne des trois composantes de la polarisabilité ellipsoïdale. Lorsque ce sont les distances inter-particules qui sont aléatoires, la distribution de l'intensité des couplages est prise en compte en introduisant une distribution du rapport d'aspect des polarisabilités ellipsoïdales.

Ce modèle présente un intérêt pour les études ellipsométriques car il peut être facilement implémenté dans un logiciel d'analyse. Nous allons voir dans la partie suivante que sa flexibilité permet de décrire l'ensemble de nos systèmes et de tirer un sens physique de l'évolution de ses paramètres.

### V.4.3 Application à l'analyse ellipsométrique des systèmes expérimentaux

Dans cette section, nous confrontons le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes aux dispersions extraites des données expérimentales pour chaque type de film analysé : les films dilués, les films denses épais et les films denses fins.

#### V.4.3.1 Films dilués

Des travaux antérieurs ont été réalisés sur ce type de film par notre équipe [126, 128]. En y appliquant le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes, nous pouvons reproduire le comportement optique de ces films. Nous obtenons alors une distribution centrée sur  $N_1 = N_2 = 1/3$ , c'est-à-dire sur la sphère. Nous interprétons cela comme un régime de couplage faible : le milieu est dilué, ce qui signifie que la majorité des nanoparticules sont isolées, et possèdent une polarisabilité sphérique. Cependant, du fait de l'organisation aléatoire du film composite, une certaine proportion de nanoparticules se retrouvent proches les unes des autres et se couplent, ce qui entraîne la déformation de leur polarisabilité.

#### V.4.3.2 Films denses épais

Nous essayons ensuite d'analyser les dispersions obtenues sur les films denses épais à l'aide du modèle des ellipsoïdes équivalentes. Comme cela est montré en section V.4.1.1, la loi de Maxwell-Garnett échoue à décrire correctement les propriétés optiques de ces films, mais elle en reste relativement proche. Nous proposons donc que, comme dans le cas des films dilués, nous aurons besoin d'une distribution d'ellipsoïdes centrée sur la sphère. Nous devons cependant introduire une seconde population d'ellipsoïdes afin de décrire la large traîne de la résonance, l'absorption tombant trop rapidement à zéro pour des ellipsoïdes proches de la sphère. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.7. Nous pouvons voir que les fractions volumiques trouvées sont supérieures aux fractions volumiques nominales de 6,5 %, 9,2 % et 13,4 % pour les échantillons YL-5, 4 et 3 respectivement. La distribution centrée sur la sphère s'élargit ( $C_s$  diminue) lorsque la fraction volumique augmente, ce qui semble traduire le fait que de plus en plus de nanoparticules sont couplées. D'autre part, la distribution centrée sur l'ellipsoïde s'affine ( $C_2$  augmente) et le poids de cette seconde distribution (le paramètre  $Ra$ ) augmente légèrement, ce qui semble indiquer une augmentation de l'intensité des couplages. La position de cette seconde distribution ( $T$  décrit la translation entre son centre et la sphère) n'est pas affectée par la fraction volumique. Ces résultats sont ainsi cohérents avec la relation intuitive que l'on peut avoir à l'esprit entre l'existence de couplages inter-particules et la fraction volumique.

Échantillon	$f$	$C_s$	$C_2$	$Ra$	$T$	$r_c$
YL5	6,9 %	125	10	3	0,1	10,7 nm
YL4	13,3 %	125	20	3	0,1	5 nm
YL3	15,3 %	60	30	4	0,1	10,7 nm

Tableau V.7 – Paramètres obtenus en ajustant le modèle de polarisabilités ellipsoïdales équivalentes sur les courbes expérimentales. Le tableau donne la fraction volumique  $f$ , la largeur de la distribution centrée sur la sphère  $C_s$ , la largeur de la seconde distribution d'ellipsoïdes  $C_2$ , le poids relatif des deux distributions  $Ra$ , le facteur de translation  $T$  (qui définit le centre de la distribution 2) ainsi que le libre parcours moyen des électrons  $r_c$ .

#### V.4.3.3 Films denses fins

Nous cherchons maintenant à ajuster le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes sur les dispersions obtenues par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  dans le cas des films fins. Pour KET-1nr, nous obtenons les résultats présentés figure V.30. Les paramètres extraits de l'ajustement correspondent à une distribution assez piquée centrée sur un ellipsoïde de facteurs de dépolarisation  $N_1 = N_2 = 0,14$ , c'est-à-dire présentant un rapport d'aspect proche de 4.



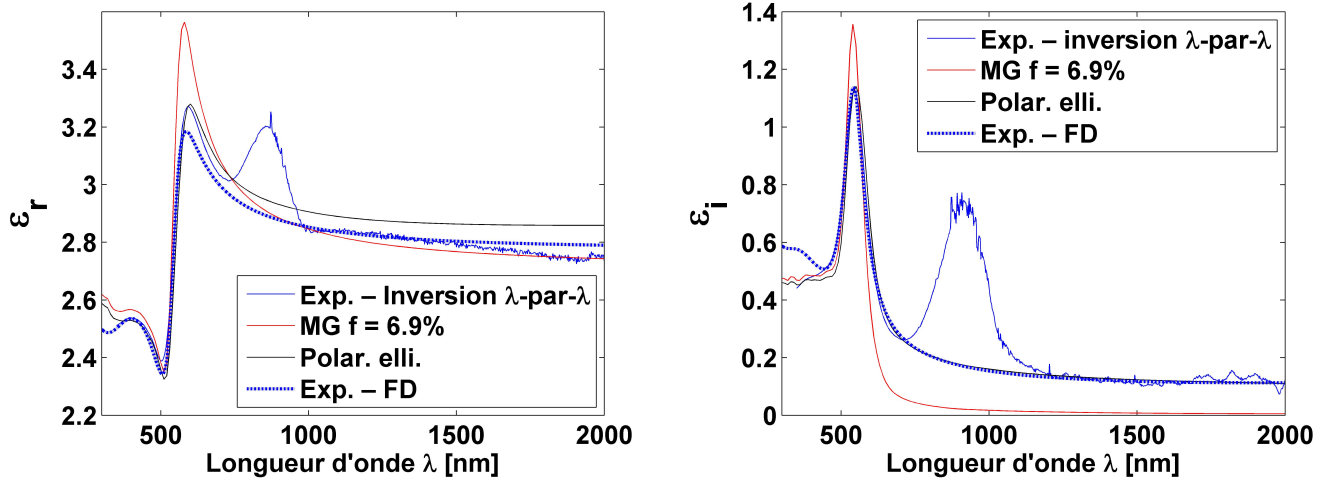


FIGURE V.29 – Comparaison des résultats de l'inversion (en bleu), de la loi de Maxwell-Garnett (en rouge) et d'une distribution bimodale pour le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes (en noir), pour l'échantillon YL5. La fraction volumique  $f$  choisie est de 7 %. Les paramètres de la distribution bimodale sont  $C_s = 125$ ,  $C_s = 10$ ,  $Ra = 3$ , et  $N_1 = N_2 = 0, 23$ .

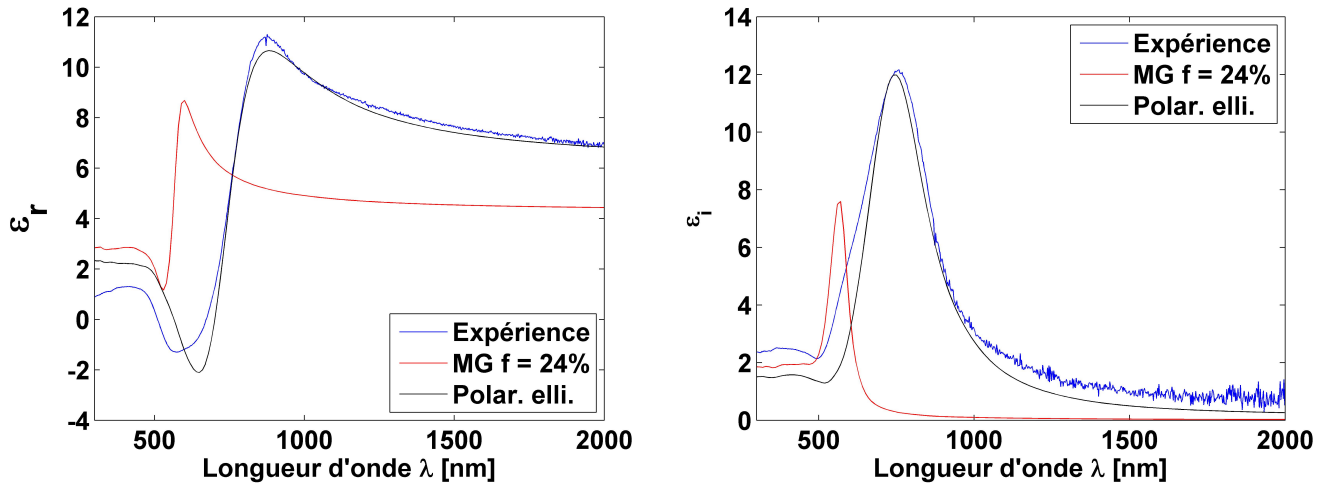


FIGURE V.30 – Comparaison des résultats de l'inversion (en bleu), de la loi de Maxwell-Garnett (en rouge) et d'une distribution unimodale pour le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes (en noir), pour l'échantillon KET-1nr. La fraction volumique  $f$  choisie est de 24 %. Les paramètres de la distribution sont  $C = 200$  et  $N_1 = N_2 = 0, 14$ .

Cette fois-ci, la distribution d'ellipsoïdes est centrée sur un ellipsoïde particulier. C'est un régime de couplage fort : même en moyenne, la polarisabilité des nanoparticules est un ellipsoïde. La majorité des nanoparticules sont donc couplées entre elles.

Pour KET-1r, nous pouvons reproduire qualitativement le comportement optique du film, figure V.31. Pour cela, nous avons simplement fixé la largeur de la distribution à  $C = 0$ , ce qui signifie qu'elle est uniforme sur tout l'espace des facteurs de dépolarisation. La position de l'ellipsoïde central n'a plus d'influence sur la distribution, donc les propriétés optiques obtenues deviennent indépendantes de  $(N_1, N_2)$ . Ce résultat est cohérent avec l'idée d'une agrégation massive des nanoparticules, pour laquelle on peut s'attendre à ce que toutes les populations d'ellipsoïdes soient représentées.

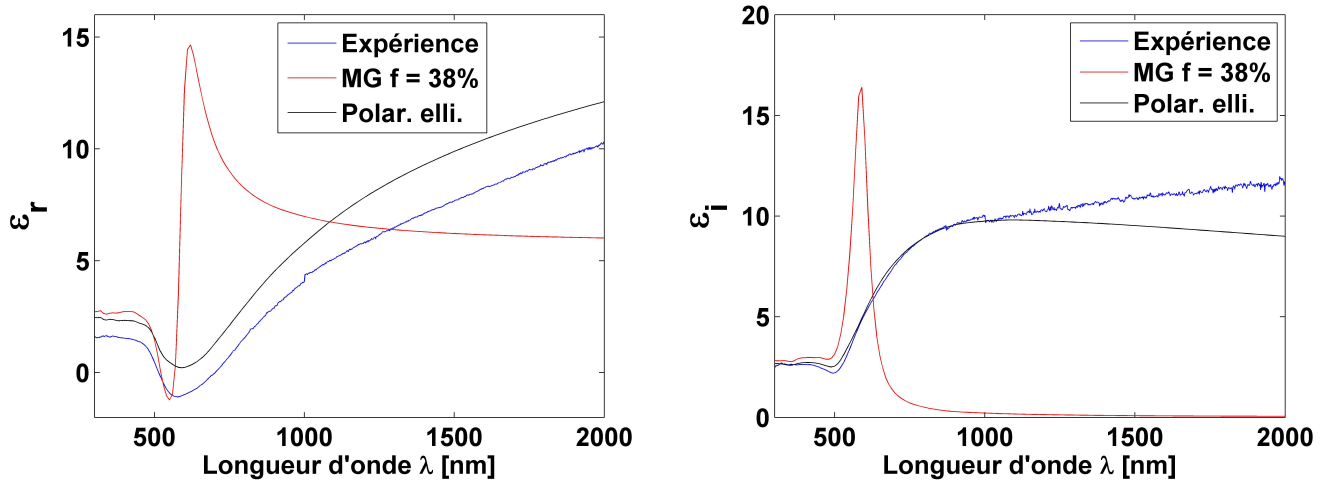


FIGURE V.31 – Comparaison des résultats de l'inversion (en bleu), de la loi de Maxwell-Garnett (en rouge) et d'une distribution unimodale pour le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes (en noir), pour l'échantillon KET-1r. La fraction volumique  $f$  choisie est de 38 %. La distribution est uniforme, correspondant à  $C = 0$ .

## V.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux types de films composites denses polymère/nanoparticules d'or (de diamètre 14 nm) : les films de PVA, avec des inclusions d'or stabilisées par du citrate, dont l'épaisseur ne dépasse pas 25 nm et sont donc qualifiés de fins, ainsi que les films épais de PAA où les nanoparticules sont enrobées de PNIPAM et dont l'épaisseur peut atteindre 150 nm. En terme de propriétés optiques, ces deux types de films sont assez proches pour permettre une comparaison directe et nous pouvons ainsi explorer les deux régimes, dense fin ainsi que dense épais. Nous avons montré que les films denses épais produits par l'équipe d'UMASS présentaient une résonance dont l'amplitude était cependant trop faible pour induire un comportement optique métallique. En revanche, la fraction volumique en or de nos propres systèmes est suffisamment importante pour atteindre ce régime hybride. Les propriétés optiques des films denses fins correspondent à un comportement optique métallique dans une gamme finie de longueurs d'onde (de 350 à 750 nm), et diélectrique en dehors de cette gamme. Ces résultats démontrent que nous pouvons avoir un contrôle sur les propriétés optiques de films composites en jouant sur la fraction volumique de leurs matériaux constitutifs, et exploiter cette accordabilité pour obtenir une fonction de dispersion intéressante, par la voie « bottom-up ». Ces travaux sont une étape importante dans le contrôle et l'élaboration de matériaux plus complexes par les méthodes de synthèse physico-chimiques, et possédant des fonctionnalités plus ambitieuses. Les structures lamellaires que nous étudions dans le chapitre 6 dans des perspectives d'imagerie sub-longueur d'onde en sont une illustration.

Ces travaux nous ont aussi permis de mettre à l'épreuve une extension du modèle de Maxwell-Garnett standard au cas où des couplages électromagnétiques entre inclusions existent. Nous avons pu montrer, au travers des différentes structures étudiées, que ce modèle peut aussi bien s'appliquer aux

films dilués comme aux films denses, et même aux films présentant une forte agrégation. Ce modèle, phénoménologique, ne permet pas de décrire rigoureusement les couplages inter-particules, mais il permet de rendre compte des comportements observés là où d'autres modèles plus simples ne peuvent s'appliquer, ou des fonctions de dispersion ne peuvent plus être interprétées. La facilité de sa mise en place, par exemple dans un logiciel de traitement, en fait un outil très intéressant pour l'ellipsométrie à des fins de caractérisation optique.

## Chapitre VI

# Détermination des propriétés optiques effectives de structures lamellaires auto-assemblées chargées en nanoparticules d'or par ellipsométrie spectroscopique

### Sommaire

<b>VI.1 Motivation</b>	<b>131</b>
<b>VI.2 Fabrication des échantillons</b>	<b>132</b>
VI.2.1 Copolymères à blocs et diagramme de phases	133
VI.2.2 Croissance <i>in situ</i> des nanoparticules d'or dans le film de copolymères	133
VI.2.3 Séries produites et données structurales	133
<b>VI.3 Méthodologie d'extraction des propriétés optiques anisotropes</b>	<b>134</b>
VI.3.1 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope libre	135
VI.3.2 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope contrainte par LIF	139
VI.3.3 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie	142
VI.3.4 Conclusion sur les méthodes d'extraction basées sur les inversions $\lambda$ -par- $\lambda$	143
<b>VI.4 Résultats expérimentaux</b>	<b>143</b>
VI.4.1 Films à lamelles épaisses	143
VI.4.2 Films à lamelles fines	147
<b>VI.5 Conclusions</b>	<b>153</b>

Ce chapitre présente une étude des propriétés optiques de structures lamellaires auto-assemblées chargées en nanoparticules d'or. Ces structures, basées sur la physique des copolymères à blocs, ont été réalisées au sein de l'équipe par Clémence Tallet et Xuan Wang au cours de leur doctorat. Il s'agit d'un matériau, conçu par auto-assemblage, constitué d'un empilement de couches minces dont le comportement optique est alternativement diélectrique, et métallique.

Nous tentons de quantifier l'anisotropie optique voire de démontrer le caractère hyperbolique de ce matériau par ellipsométrie. Ce travail a une forte dimension exploratoire car il requiert de développer de nouveaux outils d'analyse ainsi qu'une méthodologie spécifique.

### VI.1 Motivation

Ce projet est associé aux travaux réalisés par Clémence Tallet et Xuan Wang, qui fabriquent des structures lamellaires chargées en nanoparticules d'or par des méthodes d'auto-assemblage. Mon objectif est de parvenir à extraire les propriétés optiques de ces structures, en particulier afin de savoir si elles présentent une dispersion hyperbolique ou non. Un matériau anisotrope est dit hyperbolique

si les signes de ses permittivités ordinaire et extraordinaires sont opposés. De manière générale, la relation de dispersion d'un matériau est donnée par l'équation

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{K_x^2}{\varepsilon_x} + \frac{K_y^2}{\varepsilon_y} + \frac{K_z^2}{\varepsilon_z}. \quad (\text{VI.1})$$

Lorsque les différentes composantes du tenseur de permittivité  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  et  $\varepsilon_z$  sont de même signe, la relation précédente implique que les surfaces isofréquences décrivent un ellipsoïde dans l'espace des vecteurs d'onde  $K_x$ ,  $K_y$  et  $K_z$ . Les surfaces isofréquences sont donc des surfaces fermées. Pour des fréquences spatiales latérales élevées ( $K_x$  et/ou  $K_y$  grand), l'équation (VI.1) n'admet que des solutions imaginaires pour la composante  $K_z$ , et les ondes correspondantes sont évanescentes. En revanche, si des différences de signe existent entre différentes composantes  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  et  $\varepsilon_z$ , les surfaces isofréquences deviennent des hyperboloïdes (représentées sur la figure VI.1), et la relation de dispersion admet des solutions réelles pour  $K_z$ , pour des valeurs arbitrairement grandes de  $K_x$  et  $K_y$ . Ces ondes, porteuses des informations spatiales sur leur source les plus précises, deviennent propagatives au sein du matériau, et leur manipulation peut alors être envisagée afin de réaliser des dispositifs d'imagerie sub-longueur d'onde [91].

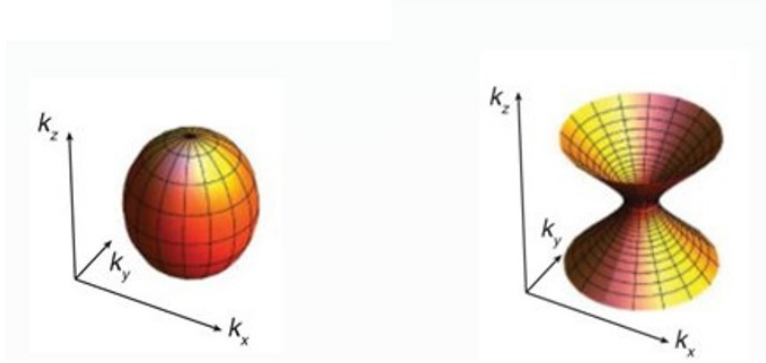


FIGURE VI.1 – [Gauche] Surface isofréquence de la forme d'un ellipsoïde pour un matériau anisotrope « classique », [Droite] de la forme d'un hyperboloïde pour un matériau dit hyperbolique. (figure tirée de [91].)

Afin d'obtenir un matériau hyperbolique à partir d'une structure stratifiée, il est nécessaire d'alterner des couches dont le comportement optique est diélectrique et métallique. Plutôt que d'empiler directement des couches d'isolant et de métal, nous avons fait le choix de remplacer ce dernier par un milieu nanocomposite polymère/nanoparticules métalliques tel qu'étudié au chapitre précédent, puisque nous avons montré qu'un tel milieu peut présenter une permittivité réelle négative. La raison de ce choix est double : d'une part, il permet d'avoir accès aux propriétés d'auto-assemblage de systèmes comme les copolymères à bloc, et ainsi de construire le squelette du milieu stratifié en une seule étape ; l'obtention des blocs nanocomposites se fait grâce à des cycles d'imprégnation décrits plus loin. D'autre part, nous pouvons bénéficier d'une certaine accordabilité sur les propriétés optiques des blocs nanocomposites en jouant notamment sur la fraction volumique des inclusions métalliques (ici l'or). Cela n'est pas possible avec des couches de métal pur, pour lesquelles changer les propriétés optiques revient à changer le métal lui-même.

Dans ce contexte, mon travail consiste à mener les analyses ellipsométriques sur les structures lamellaires que nous fabriquons afin d'en extraire les propriétés optiques. Au vu de la complexité du système à étudier, cela implique de trouver une méthodologie d'analyse adéquate.

## VI.2 Fabrication des échantillons

Nous présentons dans cette partie le protocole de fabrication des échantillons lamellaires, basé sur la microséparation de phases des copolymères à blocs et la synthèse de nanoparticules d'or *in situ* par imprégnation.

### VI.2.1 Copolymères à blocs et diagramme de phases

Un polymère est une macromolécule constituée d'un motif, un monomère, répété un grand nombre de fois et lié à ses voisins par des liaisons covalentes, de manière à former une chaîne. En raison de l'agitation thermique, les chaînes polymères sont généralement désordonnées et s'enchevêtrent.

Lorsqu'elle ne possède qu'un seul type de motif, une chaîne polymère est appelée homopolymère. En revanche, si plusieurs monomères distincts la constituent, on parle alors de copolymère. Un copolymère peut présenter différentes architectures. Dans le cas d'un copolymère à deux motifs A et B, ceux-ci peuvent par exemple être alternés ou répartis aléatoirement, et on parlera respectivement de copolymère alterné ou statistique. Le copolymère peut aussi être à blocs, ce qui signifie que sa chaîne est constituée de blocs eux-mêmes composés d'un seul type de motif. Il sera dibloc, tribloc ou multibloc s'il comporte deux, trois blocs ou plus, organisés de manière linéaire (voir figure VI.2).

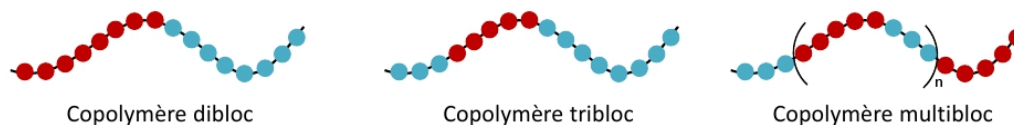


FIGURE VI.2 – Schéma de l'architecture des copolymères dibloc, tribloc et multibloc.

Bien qu'ils soient liés par une liaison covalente au sein d'un copolymère à blocs, l'affinité chimique entre les différents types de monomère, donc entre les blocs, peut être très faible. Dans ce cas, ils chercheront à minimiser leurs interactions, menant à une microséparation de phase du système. En fonction de l'affinité chimique entre les types de monomère, de la longueur des chaînes et de la fraction volumique de chaque bloc, cette séparation à l'échelle moléculaire peut mener à différentes morphologies. Pour un copolymère dibloc, cette architecture peut être sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire [129]. Elle se forme spontanément si l'on laisse le système atteindre son équilibre thermodynamique, auquel cas la structure est dite auto-assemblée.

Afin de fabriquer les matériaux qui nous intéressent, nous nous sommes servis du copolymère dibloc PS-P2VP dans les conditions où celui-ci forme spontanément une structure lamellaire. Puis, de manière à obtenir l'alternance de couches aux propriétés métalliques et diélectriques, nous avons incorporé des nanoparticules d'or sélectivement dans les domaines P2VP du copolymère. Nous en détaillons le procédé dans la partie suivante.

### VI.2.2 Croissance *in situ* des nanoparticules d'or dans le film de copolymères

L'étape d'incorporation des nanoparticules d'or dans l'un des deux blocs du copolymère peut se faire de diverses manières. Elle peut être effectuée en mettant des nanoparticules déjà synthétisées en présence du copolymère pendant ou après sa structuration en phase lamellaire. La sélectivité des nanoparticules pour l'un des deux blocs se fait via l'affinité chimique des nanoparticules et/ou du solvant avec ces derniers. L'incorporation peut aussi se faire par synthèse *in situ*, en réduisant un sel d'or qui s'est déjà préalablement placé dans l'un des blocs. Là encore, plusieurs protocoles existent mais nous ne présenterons que la méthode sélectionnée par Clémence Tallet comme étant la plus prometteuse : l'imprégnation et la réduction par un agent chimique.

Cette méthode consiste à partir d'un film mince préalablement structuré en phase lamellaire et aligné (c'est-à-dire que toutes les lamelles sont orientées de la même façon, ici parallèles aux faces du film mince) et à l'immerger dans une solution d'éthanol contenant du  $\text{HAuCl}_4$ . L'échantillon est ensuite plongé dans une solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$  qui provoque la réduction du sel d'or se trouvant préférentiellement dans les domaines P2VP, ce qui aboutit à la synthèse de nanoparticules *in situ*. Le cycle de trempage dans les deux solutions peut être répété pour accroître le nombre et la taille des nanoparticules jusqu'à 20 fois.

### VI.2.3 Séries produites et données structurales

Les structures lamellaires fabriquées au laboratoire sont le fruit du travail de Clémence Tallet et de Xuan Wang. Leurs travaux, qui consistent à trouver les conditions permettant l'auto-assemblage des

structures aux dimensions désirées, se sont déroulés en parallèle des miens. Les échantillons disponibles l'ont donc été au fur et à mesure. Nous pouvons classer ceux-ci en deux catégories : les échantillons à lamelles épaisses et les échantillons à lamelles fines. Ces deux types de systèmes sont illustrés au travers des images de microscopie de la figure VI.3.

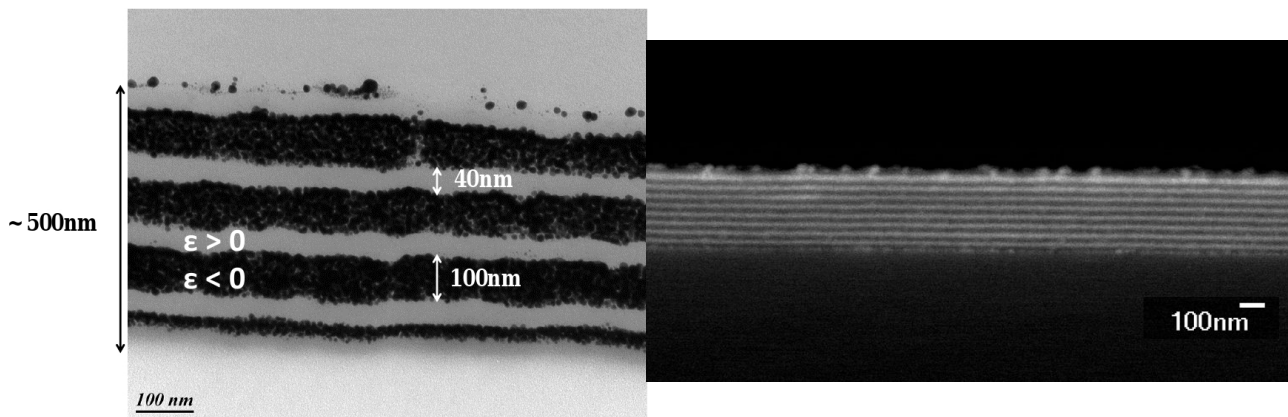


FIGURE VI.3 – [Gauche] Image MET de la coupe d'un échantillon de la série CTT. Cette coupe a été réalisée par ultramicrotomie. Les zones sombres correspondent à l'absorption du faisceau d'électrons par l'or. Les dimensions caractéristiques du système sont précisées. [Droite] Image MEB par rétrodiffusion de la coupe d'un échantillon de la série WX27. Les zones claires correspondent aux couches nanocomposites chargées d'or. Les zones noires au-dessus et au-dessous de la structure lamellaire représentent l'air et le substrat, respectivement. La période lamellaire est de 37 nm.

Les échantillons CTT (541, 557 et 547) sont trois échantillons distincts présentant des lamelles épaisses. Les échantillons WX27 (m4, m9 et m14) sont un seul échantillon dont on a fait varier le nombre de cycles d'imprégnation. Le tableau VI.1 réunit les caractéristiques structurales de ces films. Ces caractéristiques ont été déterminées à partir d'analyses ellipsométriques, de réflectivité des rayons X, de MET et de MEB.

Plus précisément :

**Pour les films à lamelles épaisses (échantillons CTT),** leur épaisseur totale a été estimée par ellipsométrie, après les étapes d'imprégnation. Cette estimation, de 330nm d'épaisseur, a été faite par l'ajustement d'un modèle de Maxwell-Garnett au sein d'un modèle ellipsométrique adapté. Nous avons croisé cette approche avec des mesures faites par AFM sur l'échantillon CTT557, pour lequel une valeur d'épaisseur de 350 nm a été trouvée, cohérente avec les résultats tirés de l'ellipsométrie. Les épaisseurs des deux types de lamelles (nanocomposites ou de polymère pur) ont été déterminées par les clichés MET déjà présentés (figure VI.3). Enfin, le diamètre moyen des nanoparticules synthétisées *in situ* a été estimé à 10 nm grâce à des clichés MET haute résolution.

**Pour les films à lamelles fines (échantillons WX27),** leur épaisseur totale a été estimée par ellipsométrie avant imprégnation. Les mesures sont ainsi beaucoup plus fiables puisque la structure est alors une structure multicouche de milieux homogènes. L'épaisseur des lamelles a été déduite de mesures en diffusion des rayons X aux petits angles avant imprégnation, et donne 37 nm pour l'épaisseur d'une bicouche. Enfin, l'imagerie MEB (figure VI.3) permet de s'assurer que les cycles d'imprégnation n'ont pas modifié notablement ces dimensions.

### VI.3 Méthodologie d'extraction des propriétés optiques anisotropes

Nous souhaitons maintenant extraire les propriétés optiques de ces différentes structures, connaissant la valeur de leurs paramètres constitutifs. Si les lamelles sont bien alignées parallèlement au substrat, les propriétés optiques effectives des échantillons peuvent être décrits par des tenseurs diagonaux, dans lesquels les indices  $o$  et  $e$  font référence, respectivement, aux composantes ordinaires et

Échant.	nb. cycles	$L_{\text{tot}}$	$L_1$	$L_2$	nb. bicouches
CTT541	10	$\sim 330$ nm	$\sim 100$ nm	$\sim 40$ nm	2, 5
CTT557	15	$\sim 330$ nm	$\sim 100$ nm	$\sim 40$ nm	2, 5
CTT547	20	$\sim 330$ nm	$\sim 100$ nm	$\sim 40$ nm	2, 5
WX27-m4	4	$\sim 280$ nm	$\sim 20$ nm	$\sim 20$ nm	6, 5
WX27-m9	9	$\sim 280$ nm	$\sim 20$ nm	$\sim 20$ nm	6, 5
WX27-m14	14	$\sim 280$ nm	$\sim 20$ nm	$\sim 20$ nm	6, 5

Tableau VI.1 – Caractéristiques structurales des échantillons que nous avons analysés. Le tableau renseigne le nom de l'échantillon, le nombre de cycles d'imprégnation, l'épaisseur totale du film  $L_{\text{tot}}$ , l'épaisseur des couches nanocomposites  $L_1$ , l'épaisseur des couches de polymère pur  $L_2$  ainsi que le nombre de bicouches. Nous estimons la fraction volumique en or dans les couches composites à 1 – 2 % par cycle d'imprégnation.

extraordinaires :

$$\bar{\bar{\mathbf{n}}} = \begin{pmatrix} \tilde{n}_o & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{n}_o & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{n}_e \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \bar{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_o & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix} \quad (\text{VI.2})$$

Après avoir présenté l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope « standard » que nous avons mise en place, nous verrons dans la section suivante que celle-ci n'est pas suffisante pour parvenir à des extractions fiables. Nous aurons recours à plusieurs variantes que nous avons développées, et dont nous expliquons le principe ci-après.

### VI.3.1 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope libre

#### VI.3.1.1 Procédure d'inversion anisotrope

Lorsque l'on sait que le matériau à caractériser présente de l'anisotropie, et à condition que son orientation le permette (voir section III.1.2), il est toujours possible de recourir à la méthode d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  pour en trouver les propriétés optiques. Pour un milieu uniaxe, à chaque longueur d'onde, le nombre d'inconnues passe de deux à quatre :  $(n_o, k_o, n_e, k_e)_\lambda$  ou  $(\varepsilon_o^r, \varepsilon_o^i, \varepsilon_e^r, \varepsilon_e^i)_\lambda$ . Ces paramètres sont alors injectés dans un modèle ellipsométrique adapté où la couche à inverser est un milieu anisotrope uniaxe. Cette procédure ne pouvant être réalisée sous le logiciel DeltaPsi2, nous l'avons mise en place à l'aide d'un code informatique sous Matlab.

Une première partie du code, écrite par Olivier Merchiers, emploie le formalisme de Berreman (voir ci-dessous) pour calculer la réponse électromagnétique d'un milieu stratifié. Ce formalisme général peut traiter le cas de couches anisotropes. Alexandre Baron y a ensuite ajouté une procédure d'ajustement, pouvant porter sur ces propriétés anisotropes, ce qui en fait l'équivalent anisotrope de la procédure d'inversion classique (voir le schéma de principe sur la figure VI.4). J'ai enfin procédé aux différentes adaptations nécessaires à l'obtention des résultats présentés dans ce manuscrit.

Dans le cadre de cette inversion anisotrope, un problème d'indétermination apparaît, puisque nous avons maintenant deux paramètres de mesure  $(I_s, I_c)_\lambda$  pour quatre inconnues  $(\varepsilon_o^r, \varepsilon_o^i, \varepsilon_e^r, \varepsilon_e^i)_\lambda$ . Il devient donc indispensable de réaliser des mesures à plusieurs angles d'incidence et de les traiter de manière simultanée.

#### Formalisme de Berreman

Le formalisme développé par D. W. Berreman en 1972 [130] est une méthode de calcul de la propagation d'ondes dans un milieu stratifié, à l'instar du formalisme de Jones (voir section III.1.4) ou de celui d'Abélès. Il est cependant plus général que ces derniers et permet ainsi de retranscrire la réponse de couches présentant de l'anisotropie ou même de l'activité optique, qu'il décrit à l'aide de matrices 4x4. L'avantage de cette technique de calcul est de pouvoir être implémentée dans un code informatique relativement facilement.



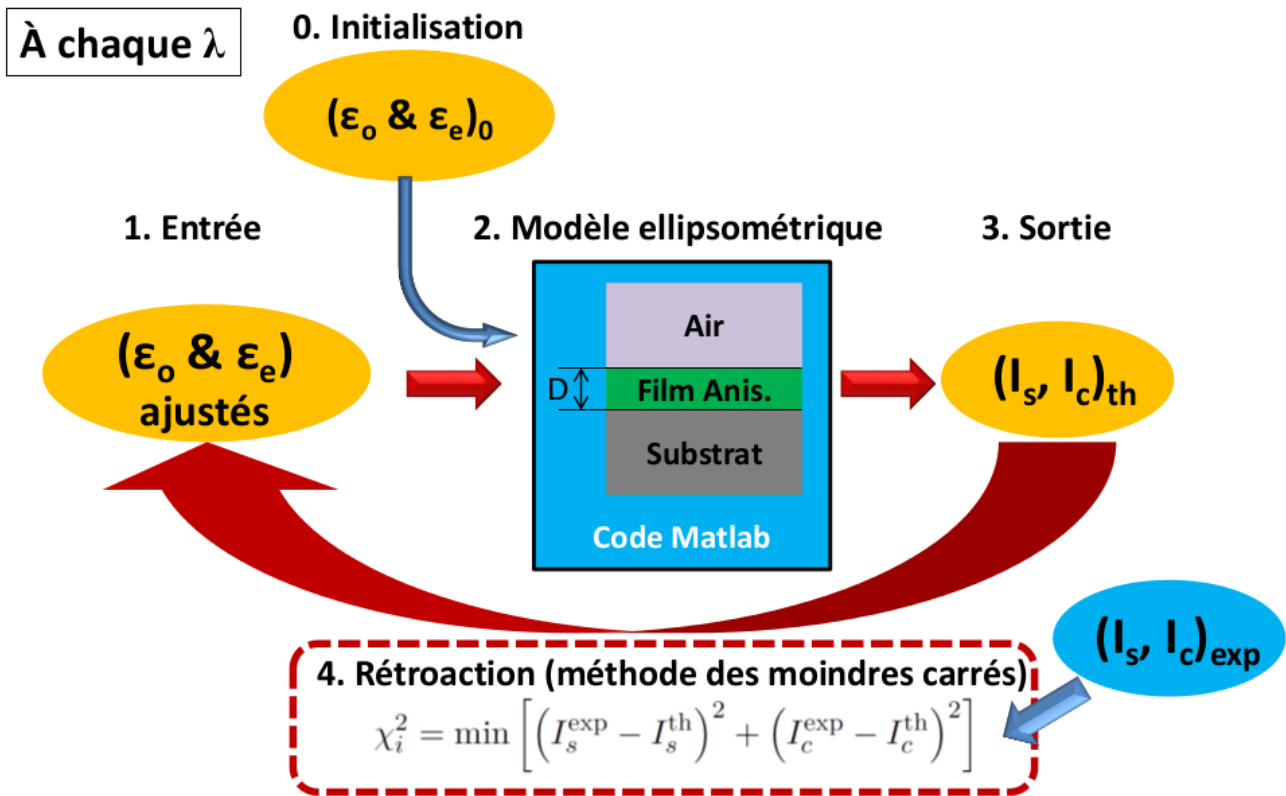


FIGURE VI.4 – Principe de l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope libre. À chaque longueur d'onde, la boucle d'ajustement est amorcée par l'étape 0 d'initialisation, où l'opérateur choisit les paramètres optiques initiaux de la couche anisotrope dont on cherche les propriétés. Le modèle ellipsométrique (2) calcule la réponse ellipsométrique théorique  $(I_s, I_c)_{th}$  (3) de la structure. Cette réponse est comparée aux résultats expérimentaux par un test du  $\chi^2$  (4) et la valeur des paramètres optiques (1) est corrigée en conséquence. Ces paramètres sont ensuite réinjectés dans le modèle ellipsométrique, et les étapes 1 à 4 se poursuivent afin de minimiser le  $\chi^2$ .

### VI.3.1.2 Tests numériques de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope libre

#### Tests de validité

Nous voulons tout d'abord nous assurer de la validité du code numérique que nous avons mis en place. Pour cela, nous simulons la réponse ellipsométrique théorique de milieux anisotropes uniaxes à l'aide de notre logiciel de traitement ellipsométrique DeltaPsi2. L'axe optique de ces milieux est toujours choisi comme étant normal au dioptré. Nous choisissons des dispersions variées et arbitraires pour décrire les permittivités ordinaire et extraordinaire de ces matériaux fictifs. Nous avons ainsi simulé la réponse des dix matériaux répertoriés dans le tableau VI.2. Ces réponses prennent la forme de courbes ( $I_s, I_c$ ) simulées pour la gamme spectrale [300 nm, 800 nm] à 11 angles d'incidence, de 50° à 70° par pas de 2°.

Système	Permittivité ordinaire	Permittivité extraordinaire	Épaisseur
1	$\varepsilon_0(\lambda) = 2$	$\varepsilon_e(\lambda) = 3$	200 nm
2	$\varepsilon_0(\lambda) = 2$	$\varepsilon_e(\lambda) = -3$	150 nm
3	$\varepsilon_0(\lambda) = 3i$	$\varepsilon_e(\lambda) = 2$	250 nm
4	$\varepsilon_0(\lambda) = 1 + i$	$\varepsilon_e(\lambda) = 2$	600 nm
5-9	$\varepsilon_0(\lambda)$ géré par oscillateur	$\varepsilon_e(\lambda) = 2$	350 nm
10	$\varepsilon_0(\lambda)$ géré par oscillateur	$\varepsilon_e(\lambda)$ géré par oscillateur	450 nm

Tableau VI.2 – Tableau récapitulatif des dix systèmes tests dont la réponse ellipsométrique a été simulée. Systèmes 5 à 9 : quatre systèmes dont la permittivité ordinaire est donnée par un oscillateur. La force d'oscillateur est fixée à  $f = 0, 1; 0, 2; 0, 5$  et  $1$  respectivement. Le reste des paramètres est commun à ces oscillateurs, ils valent  $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $\omega_0 = 2$  eV et  $\gamma = 0, 5$  eV. Système 10 : les paramètres de l'oscillateur de l'ordinaire sont  $f = 1$ ,  $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $\omega_0 = 2$  eV et  $\gamma = 0, 5$  eV. Ceux de l'extraordinaire sont  $f = 1$ ,  $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $\omega_0 = 1, 5$  eV et  $\gamma = 0, 25$  eV.

Nous utilisons l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope en mode *previous guess* : l'opérateur ne spécifie que les conditions initiales liées à la première longueur d'onde du spectre étudié. Les résultats de l'ajustement à cette longueur d'onde sont alors pris comme conditions initiales de l'ajustement à la longueur d'onde suivante, permettant une reconstitution de proche en proche de la dispersion du matériau. À chaque longueur d'onde, nous avons quatre paramètres ajustables : les parties réelles et imaginaires des permittivités ordinaire et extraordinaire  $(\varepsilon_o^r, \varepsilon_o^i, \varepsilon_e^r, \varepsilon_e^i)_\lambda$ . Un cinquième paramètre, non ajustable, est l'épaisseur du film.

Afin de tester le code numérique, nous rentrons le jeu de cinq paramètres initiaux qui correspondent exactement au matériau simulé pour la longueur d'onde de départ. Le code doit alors retrouver les dispersions du tableau VI.2. Pour chacun des dix systèmes tests, le code les reproduit parfaitement. Un exemple de résultat d'inversion anisotrope effectuée sur les données du système 1 est donné figure VI.5. La dispersion trouvée est la bonne ; le  $\chi^2$  correspondant est de l'ordre de  $10^{-10}$  et varie aléatoirement avec la longueur d'onde : nous atteignons vraisemblablement le bruit numérique. Les résultats sont analogues pour les neuf autres systèmes. Le procédé d'inversion anisotrope peut donc extraire des permittivités complexes variant fortement avec la longueur d'onde.

#### Tests de tolérance

Nous cherchons ensuite à quantifier la tolérance du code numérique à un écart aux conditions initiales idéales. En d'autres termes, à partir de quel écart aux valeurs correctes des permittivités le code n'est-il plus capable de retrouver la dispersion du système sur toute la gamme spectrale ?

Pour répondre à cette question, nous nous sommes à chaque fois restreints à ne modifier simultanément qu'un seul paramètre initial en gardant tous les autres à leur valeur idéale. Le tableau VI.3 réunit les valeurs de tolérance trouvées.

Pour les systèmes 1 à 4, qui possèdent des propriétés optiques constantes sur tout le spectre, la tolérance est satisfaisante : seule la permittivité ordinaire est limitante, et l'erreur tolérée sur celle-ci est de l'ordre de 10, ce qui est important. Dans le cas des systèmes 5 à 9 dont la dispersion ordinaire est décrite par un oscillateur, ces tolérances sont malheureusement trop faibles pour permettre une véritable recherche des propriétés optiques. L'inversion anisotrope ne peut être réalisée correctement qu'en connaissant préalablement les paramètres initiaux à donner.

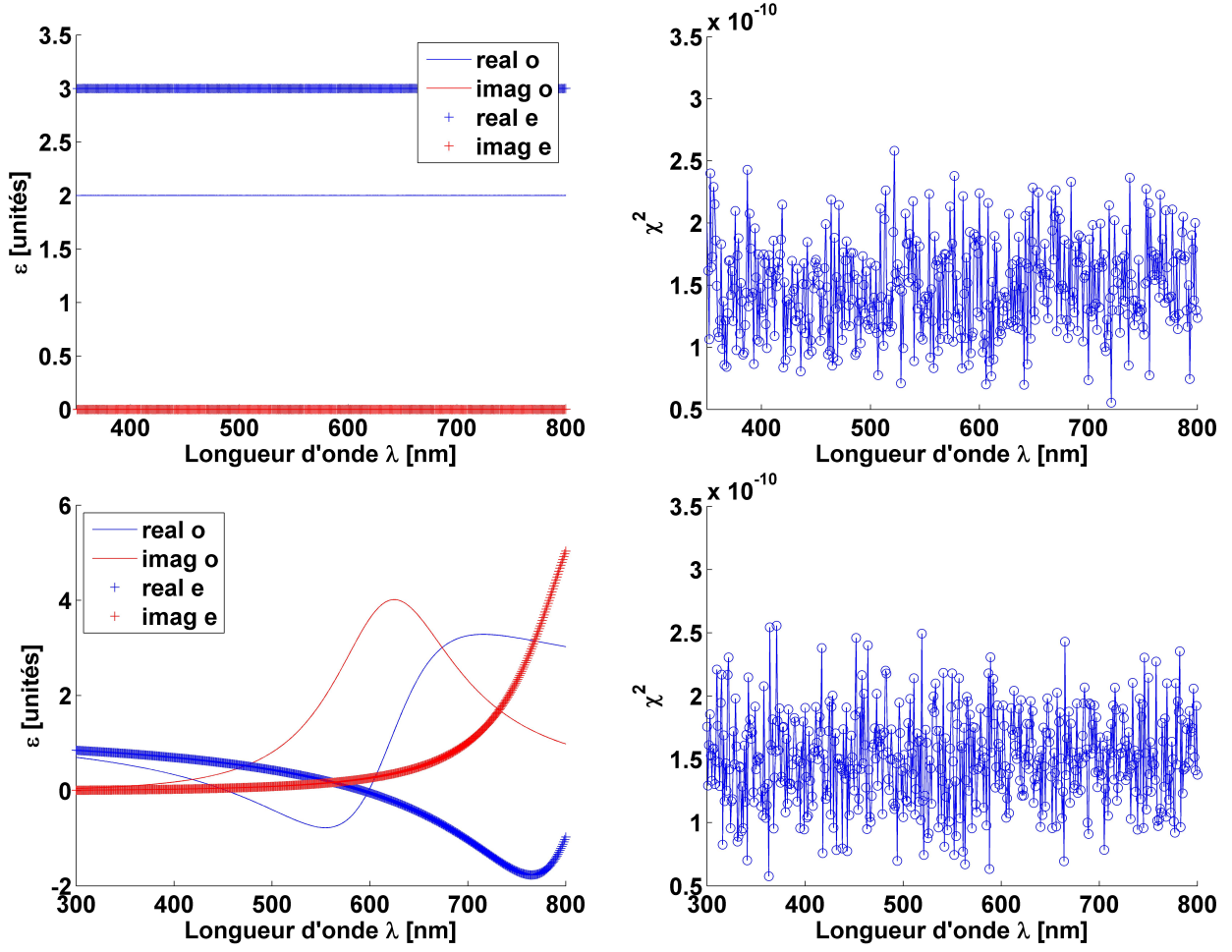


FIGURE VI.5 – [Haut] Propriétés optiques extraites par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope sur les données ellipsométriques simulées du système test 1 et  $\chi^2$  lié aux ajustements sur le spectre. [Bas] Même chose pour le système 10.

Système	$\Delta\epsilon_o^r$ et $\Delta\epsilon_o^i$	Tolérance	
		$\Delta\epsilon_e^r$ et $\Delta\epsilon_e^i$	$\chi^2$
1-4	$10^1$	$10^3$	$10^{-4} - 10^{-3}$
5-9	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^0 - 10^1$	$10^{-2}$
10	$10^{-1} - 10^0$	$10^0 - 10^1$	$10^{-1}$

Tableau VI.3 – Tableau des écarts aux propriétés optiques idéales à partir desquelles l'inversion anisotrope échoue, pour les systèmes test précédemment décrits. L'ordre de grandeur du  $\chi^2$  est spécifié pour les inversions échouées.

Nous pouvons remarquer (tableau VI.3) que les valeurs prises par le  $\chi^2$  peuvent être très faibles même en cas d'échec de l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope, ce qui constitue une difficulté supplémentaire pour l'extraction des propriétés optiques.

### VI.3.2 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope contrainte par LIF

Au vu des tolérances trop faibles de l'inversion anisotrope libre, nous constatons que l'indépendance des quatre paramètres optiques  $(\varepsilon_o^r, \varepsilon_o^i, \varepsilon_e^r, \varepsilon_e^i)_\lambda$  empêche la convergence de la procédure vers la bonne solution. Nous cherchons donc à imposer des contraintes physiques liant ces différents paramètres afin d'améliorer la fiabilité de la procédure. Dans cette optique, nous implémentons dans le code informatique les formules du modèle des lamelles infiniment fines (LIF).

Nous rappelons ici ce qu'est le modèle LIF, dont la description détaillée peut être trouvée section II.4.4. Le modèle LIF consiste à homogénéiser un matériau constitué d'un empilement infini de deux types (1 et 2) de couches minces, couches dont l'épaisseur est très petite devant la longueur d'onde. Le milieu effectif d'une telle structure est anisotrope et ses propriétés optiques  $\varepsilon_{\text{LIF}, o}$  et  $\varepsilon_{\text{LIF}, e}$  sont données, à partir des propriétés optiques des couches constitutives  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , par

$$\varepsilon_{\text{LIF}, o} = x\varepsilon_1 + (1 - x)\varepsilon_2,$$

et

$$\varepsilon_{\text{LIF}, e}^{-1} = x\varepsilon_1^{-1} + (1 - x)\varepsilon_2^{-1},$$

où  $x = \frac{L_1}{L_1 + L_2}$  correspond au rapport de l'épaisseur de la couche 1 sur l'épaisseur totale d'une bicouche.

On voit ainsi que pour un milieu LIF donné, la permittivité ordinaire n'est pas indépendante de la permittivité extraordinaire : il existe une contrainte physique entre elles dont nous voulons tenir compte pour restreindre la trop grande liberté accordée aux paramètres ajustables dans l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope.

Un autre avantage de cette méthode apparaît. Puisqu'elle nous permet de remonter jusqu'aux propriétés optiques des couches constitutives, nous pourrions interpréter plus simplement les résultats obtenus. Dans le cas des couches nanocomposites, nous bénéficions du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes du chapitre précédent comme outil d'analyse.

#### VI.3.2.1 Conditions de validité LIF vs échantillons lamellaires numériques

Jusqu'à présent, nous avons réalisé des tests d'inversion à partir de milieux *anisotropes* numériques. Notre objectif est cependant d'étudier des structures réelles *lamellaires*, dont le caractère anisotrope est une propriété émergente. En prévision de ces expériences, nous souhaitons donc faire un test de la démarche complète, c'est-à-dire se donner un milieu lamellaire numérique, simuler sa réponse ellipsométrique et y appliquer la procédure d'inversion contrainte par LIF. Le modèle LIF n'est cependant pas applicable en toutes circonstances ; les épaisseurs des couches constitutives doivent être nettement inférieures à la longueur d'onde. Afin d'estimer ce domaine de validité, nous avons simulé à l'aide du logiciel DeltaPsi2 la réponse ellipsométrique de quatre structures lamellaires dont les couches sont de plus en plus épaisses (5, 10, 20 et 40 nm), mais de telle sorte que le milieu homogénéisé LIF correspondant soit toujours le même (le seul paramètre structural intervenant étant  $x$ , le rapport des épaisseurs). Nous comparons ces réponses à celle du milieu LIF anisotrope (figure VI.6). On y voit que les réponses se correspondent pour les plus petites épaisseurs (5 et 10 nm), mais que le désaccord entre les réponses augmente très rapidement avec l'épaisseur des couches. Nous ne pourrions donc espérer améliorer la fiabilité de l'inversion anisotrope en nous servant des contraintes LIF que pour des lamelles fines dont l'épaisseur ne dépasse pas 20 nm.

#### VI.3.2.2 Test numérique de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ contrainte par LIF

Afin d'insérer les contraintes LIF au sein de l'inversion anisotrope, nous remanions légèrement le code. Nous ajoutons l'étape préliminaire qui consiste à calculer, à partir des propriétés optiques des constituants  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , les propriétés optiques du milieu effectif anisotrope. Nous faisons l'hypothèse que les propriétés optiques des domaines de polymère pur ne sont pas modifiées au cours de la mise en

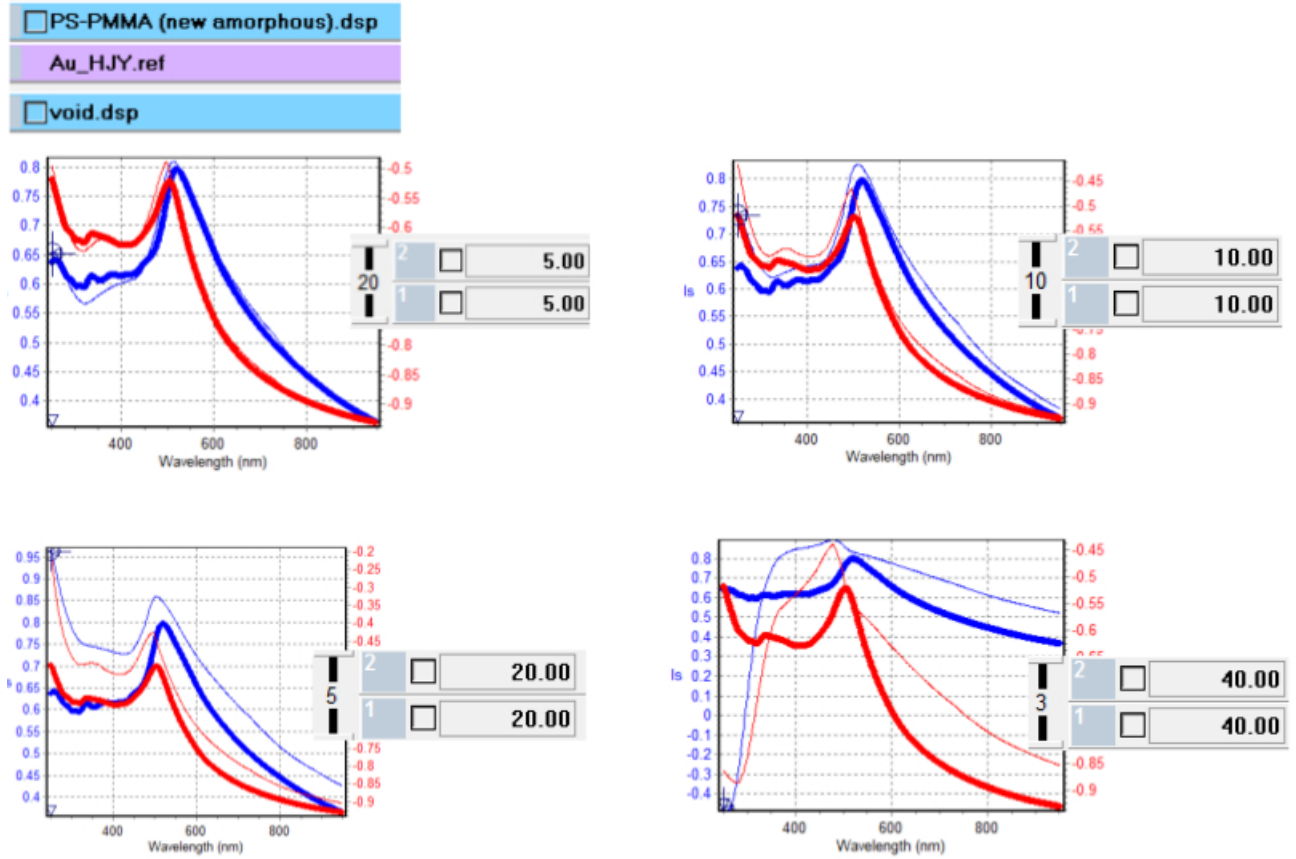


FIGURE VI.6 – Comparaison des réponses ellipsométriques ( $I_s$ ,  $I_c$ ) simulées pour quatre échantillons lamellaires fictifs (courbes fines) et pour le milieu LIF correspondant (courbes épaisses), commun à ces quatre cas. Les quatre jeux de courbes correspondent à quatre structures lamellaires distinctes, pour lesquelles nous avons fait varier le nombre de bicouches et l'épaisseur des couches constitutives. La structure est néanmoins suffisamment absorbante pour pouvoir être considérée comme semi-infinie.

forme des structures. Nous fixons ainsi la permittivité complexe  $\varepsilon_2(\lambda)$ . Les deux paramètres restant à ajuster sont les parties réelle et imaginaire de la permittivité  $\varepsilon_1$  pour les couches nanocomposites. De  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  seront ensuite déduits  $\varepsilon_{\text{LIF}, o}$  et  $\varepsilon_{\text{LIF}, e}$  via (II.138) et (II.141). La suite de la procédure n'est pas modifiée (voir figure VI.7).

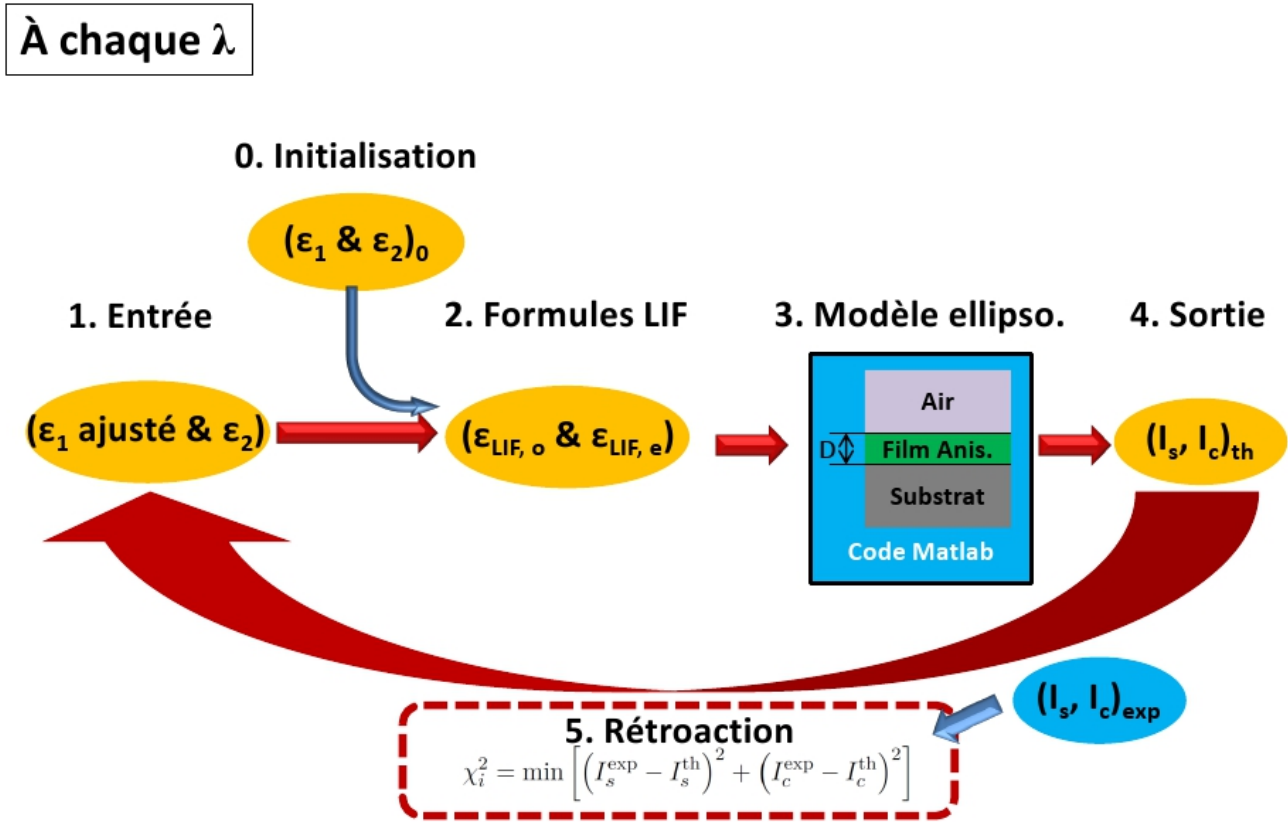


FIGURE VI.7 – Principe de l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope contrainte par le modèle LIF. Le code est analogue à la procédure d'inversion anisotrope libre (figure VI.4), exceptée qu'une étape est ajoutée en amont. On commence ainsi par spécifier les propriétés optiques des lamelles (0), qui sont traduites en propriétés optiques anisotropes du milieu effectif décrit par les formules LIF (2). Le reste du code s'exécute sans modification. La boucle d'ajustement porte sur les propriétés optiques des couches.

Pour tester cette nouvelle procédure, nous simulons la réponse ellipsométrique d'un milieu stratifié dont les lamelles, homogènes, sont très fines devant la longueur d'onde (5 nm d'épaisseur), figure VI.8, et sont constituées alternativement d'or massif et de polymère pur. Nous essayons alors de retrouver les propriétés optiques de la couche métallique par inversion anisotrope. Nous obtenons un accord satisfaisant entre les résultats de l'inversion et la dispersion que nous avons utilisée VI.9, sans se servir de paramètres initiaux idéaux.

Nous pouvons remarquer que, contrairement aux tests effectués pour l'inversion anisotrope libre (partie VI.3.1.2), le  $\chi^2$  n'atteint pas le bruit numérique. Cela est dû à l'utilisation des formules LIF, qui ne sont rigoureusement exactes qu'à la limite  $L_{\text{tot}}/\lambda = 0$  (régime purement statique).

20	<input type="checkbox"/>	5.00	<input type="checkbox"/> PS-PMMA (new amorphous).dsp
1	<input type="checkbox"/>	5.00	<input type="checkbox"/> Au_HJY.ref
S			<input type="checkbox"/> void.dsp

FIGURE VI.8 – Milieu stratifié de référence dont on simule la réponse ellipsométrique sous le logiciel DeltaPsi2. Ce milieu fictif est constitué de 20 bicouches de lamelles de polymère PS-PMMA et d'or massif sur un « substrat » d'air. Les lamelles de polymère et d'or font chacune 5 nm d'épaisseur.

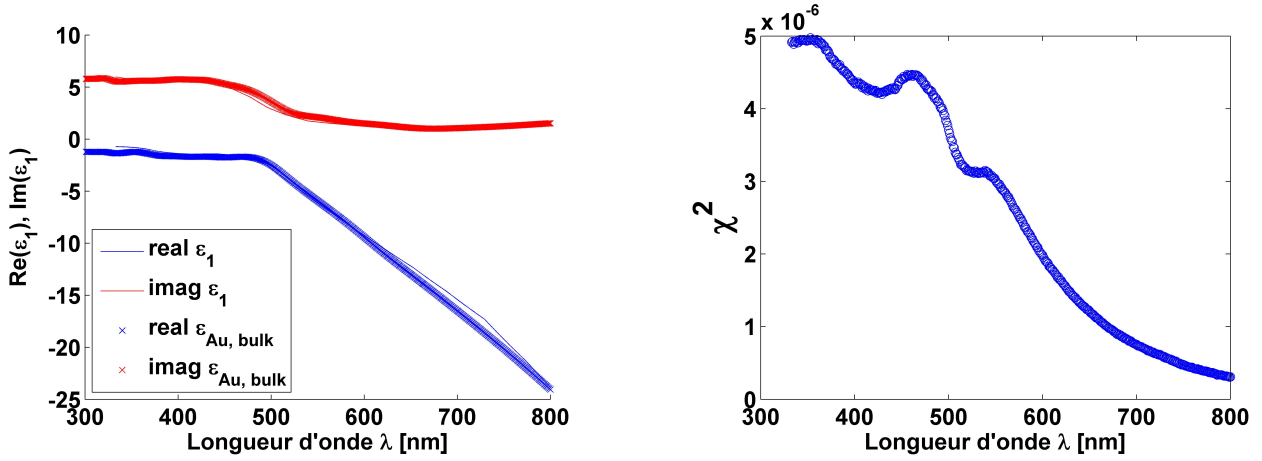


FIGURE VI.9 – [Gauche] Résultats de l'extraction des propriétés optiques de la couche métallique par une inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope possédant les contraintes LIF (traits fins) comparés aux valeurs références de Johnson et Christy de l'or massif (croix). [Droite] Courbe de  $\chi^2$  associée.

### VI.3.3 Inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie

#### VI.3.3.1 Procédure d'inversion

Nous avons vu que l'appui du modèle LIF n'est légitime que pour des lamelles très fines, et certains des échantillons lamellaires étudiés n'entrent pas dans ces limites. Nous avons donc essayé une approche différente. Nous avons étudié la situation dans laquelle les échantillons seraient suffisamment absorbants pour empêcher les réflexions multiples qui pourraient se produire à l'intérieur. Ils se comportent ainsi comme des milieux semi-infinis. Dans le cas d'un milieu isotrope, l'extraction des propriétés optiques d'un substrat semi-infini est faite de manière analytique via la formule (voir section III.1.7.1 avec  $n_i = 1$ )

$$n_{\text{substrat}} = \sin \theta_i \sqrt{1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \theta_i},$$

ce qui simplifie grandement la démarche, le modèle ellipsométrique consistant simplement à spécifier que le milieu est semi-infini.

Dans le cas d'un milieu anisotrope semi-infini, l'indétermination du problème optique (deux paramètres de mesure pour quatre paramètres optiques à trouver) empêche une déduction directe des propriétés optiques. Cependant, nous bénéficions aussi de formules analytiques pour les coefficients de Fresnel  $r_{pp}$  et  $r_{ss}$  [76],

$$r_{pp} = \frac{n_x n_z \cos \theta_i - n_i \sqrt{n_z^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}{n_x n_z \cos \theta_i + n_i \sqrt{n_z^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}} \quad (\text{VI.3})$$

et

$$r_{ss} = \frac{n_i \cos \theta_i - \sqrt{n_y^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}{n_i \cos \theta_i + \sqrt{n_y^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}, \quad (\text{VI.4})$$

où  $n_x = n_y$  sont les indices dans les directions parallèles au substrat,  $n_z$  est l'indice normal au substrat et  $n_i$  l'indice du milieu environnant (l'air, pour lequel nous considérerons  $n_i = 1$  par la suite).

En supposant que l'axe optique de nos systèmes est orienté selon la normale au substrat (ce qui revient à supposer leur invariance par rotation autour du même axe), nous avons  $r_{sp} = r_{ps} = 0$ . Cette absence de transfert de polarisation fait que nous n'avons à nous préoccuper que du rapport  $\rho_{pp} = r_{pp}/r_{ss}$ . Nous pouvons alors mettre en place une procédure d'inversion semi-analytique consistant à retrouver les indices  $n_x$  et  $n_z$  à partir des mesures de  $\rho_{pp}(\theta_i)$  à plusieurs angles d'incidence.

### VI.3.3.2 Tests numériques

Notons que, bien que les équations ci-dessus soient analytiques, leur résolution avec les données à plusieurs angles d'incidence doit être réalisée de manière numérique. Nous avons estimé la tolérance de cette procédure aux valeurs choisies comme conditions initiales, grâce aux échantillons simulés décrits précédemment. Les résultats de ce test sont donnés dans le tableau VI.4 et montrent que l'inversion sur couche semi-infinie est également délicate à utiliser si on ne connaît pas bien le matériau étudié.

Système	Tolérance		
	$\Delta\varepsilon_o^r$ et $\Delta\varepsilon_o^i$	$\Delta\varepsilon_e^r$ et $\Delta\varepsilon_e^i$	$\chi^2$
4	$10^2 - 10^3$	$10^1 - 10^2$	$10^{-4}$
5-9	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^0 - 10^1$	$10^{-2}$

Tableau VI.4 – Tableau des écarts aux propriétés optiques idéales à partir desquelles l'inversion anisotrope sur couche semi-infinie échoue, pour les systèmes tests (échantillons fictifs) précédemment décrits. L'ordre de grandeur du  $\chi^2$  est spécifié pour les inversions échouées.

### VI.3.4 Conclusion sur les méthodes d'extraction basées sur les inversions $\lambda$ -par- $\lambda$

Nous disposons de trois méthodes d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope distinctes :

**L'inversion « directe »**, où les quatre paramètres  $(\varepsilon_o^r, \varepsilon_o^i, \varepsilon_e^r, \varepsilon_e^i)_\lambda$  sont ajustés librement.

**L'inversion contrainte par LIF**, où l'on ajuste les propriétés optiques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  de lamelles organisées en bicouches, afin que les  $\varepsilon_{\text{LIF}, o}$  et  $\varepsilon_{\text{LIF}, e}$  du milieu effectif résultant permettent de reproduire les données expérimentales  $(I_s, I_c)$ .

**L'inversion sur couche semi-infinie**, où l'on ajuste numériquement les paramètres optiques anisotropes  $\varepsilon_o$  et  $\varepsilon_e$  à partir d'une formule analytique valable pour les milieux anisotropes semi-infinis.

## VI.4 Résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous nous servons des techniques d'inversion que nous venons de présenter afin de tenter d'extraire les propriétés optiques des systèmes expérimentaux étudiés.

### VI.4.1 Films à lamelles épaisses

#### VI.4.1.1 Rappel des échantillons

Nous rappelons les paramètres structuraux des films à lamelles épaisses dans le tableau VI.5. Les échantillons CTT541, 557 et 547 sont trois échantillons distincts, qui vont nous permettre de suivre l'évolution des propriétés optiques avec la fraction volumique en nanoparticules dans le film, via le nombre de cycles d'imprégnation.

Échant.	nb. cycles	$f$ estimée	$L_{\text{tot}}$	$L_1$	$L_2$	nb. bicouches
CTT541	10	$\sim 10 \%$	$\sim 330 \text{ nm}$	$\sim 100 \text{ nm}$	$\sim 40 \text{ nm}$	2, 5
CTT557	15	$\sim 15 \%$	$\sim 330 \text{ nm}$	$\sim 100 \text{ nm}$	$\sim 40 \text{ nm}$	2, 5
CTT547	20	$\sim 20 \%$	$\sim 330 \text{ nm}$	$\sim 100 \text{ nm}$	$\sim 40 \text{ nm}$	2, 5

Tableau VI.5 – Caractéristiques structurales des échantillons à lamelles épaisses que nous avons analysés.

Au vu des estimations que nous avons données sur les conditions de validité des formules LIF vis-à-vis de l'épaisseur des couches constitutives (partie VI.3.2.1), nous savons que les dimensions trop importantes des structures à lamelles épaisses ne permettront pas d'en mener une analyse ellipsométrique valable par l'inversion contrainte par LIF. Une autre approche est donc nécessaire si l'on veut essayer d'en extraire des propriétés optiques fiables. Ces films semblant présenter une absorption suffisante pour pouvoir être considérés semi-infinis, nous nous sommes servis de cet aspect pour mettre en œuvre notre procédure d'inversion sur couche semi-infinie.



### VI.4.1.2 Application de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie

L'application de l'inversion anisotrope sur couche semi-infinie, pour les échantillons à 10, 15 et 20 cycles d'imprégnation, nous fournit les résultats présentés respectivement sur la figure VI.11.

Malheureusement, nous pouvons affirmer que ces courbes ne constituent pas des résultats valables. En effet, elles ne vérifient pas *a posteriori* l'hypothèse de milieu semi-infini que nous nous sommes donnés au départ. Les pertes du matériau, données par les  $\varepsilon_{o,e}^i$  ou  $k_{o,e}$  (figure VI.10) sont très faibles, et tombent même à zéro à partir de 700 nm. Cette atténuation n'est pas suffisante pour empêcher les réflexions multiples qui peuvent avoir lieu dans un milieu homogénéisé épais de 300 nm. Il nous est donc impossible d'extraire une description effective des propriétés optiques de ces échantillons à lamelles épaisses.

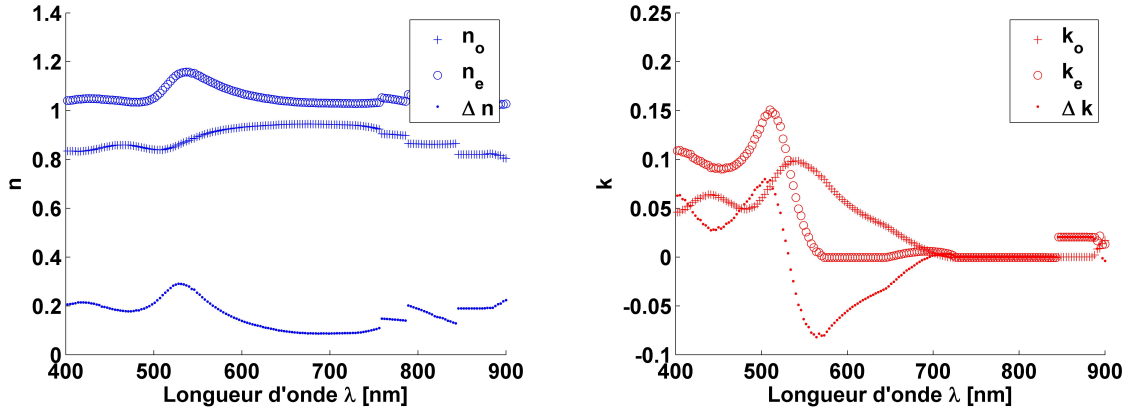


FIGURE VI.10 – [Gauche] Indices de réfraction et biréfringence ainsi que [Droite] indices d'extinction et dichroïsme linéaire ordinaires et extraordinaires de l'échantillon CTT557 (15 cycles). Nous présentons aussi la biréfringence  $\Delta n$  et le dichroïsme linéaire  $\Delta k$ , respectivement.

### VI.4.1.3 Analyse par modèle en couches

Puisque nous ne pouvons pas considérer ces films lamellaires comme des milieux effectifs, nous en avons précisé la structure dans le modèle ellipsométrique. Nous nous sommes ainsi appuyés sur les clichés MET de la figure VI.3 pour connaître le détail de leurs paramètres structuraux. De là, nous avons utilisé le modèle ellipsométrique de la figure VI.12 afin de déterminer les propriétés optiques des couches composites de l'échantillon CTT557 par une fonction de dispersion, constituée d'une loi de Cauchy, d'un oscillateur de Lorentz et d'un oscillateur Tauc-Lorentz (oscillateur asymétrique) [131, 132]. Au sein du modèle, les différentes couches composites partagent toutes la même fonction de dispersion. Les épaisseurs nominales sont  $D_{PS} = 40$  nm pour les couches de poly(styrène),  $D_{NP} = 100$  nm pour les couches composites, excepté pour les couches délimitant la structure lamellaire du reste de l'environnement. Ces couches ne sont en effet plus constituées de deux séries de copolymère en regard mais d'une seule, et nous prenons donc des épaisseurs en bord de lamelles divisées par deux :  $D_{PS, \text{bord}} = D_{PS}/2$  et  $D_{NP, \text{bord}} = D_{NP}/2$ .

L'ajustement du modèle ellipsométrique sur l'ensemble des courbes expérimentales ( $I_s, I_c$ ) réalisées à 5 angles donne des résultats médiocres. Nous décidons donc de restreindre cet ajustement sur les courbes correspondant à une incidence de  $50^\circ$ . En plus de déterminer les paramètres de la fonction de dispersion des couches composites, nous trouvons les paramètres structuraux (les épaisseurs  $D_{PS, \text{bord}}$ ,  $D_{NP, \text{bord}}$  et  $D_{NP}$ ) du film lamellaire (voir tableau VI.6). Nous fixons l'épaisseur des autres couches de poly(styrène)  $D_{PS}$  à leur valeur nominale car leur ajustement amène à une épaisseur de 80 nm, ce qui nous apparaît irréaliste au vu des clichés MET. Nous nous servons ensuite du modèle pour ajuster les paramètres optiques seuls aux ( $I_s, I_c$ ) mesurés à  $70^\circ$ , et nous comparons le résultat à un ajustement global (propriétés optiques et paramètres structuraux) à  $70^\circ$ .

Les résultats obtenus pour un ajustement à  $50^\circ$  sont plutôt bons, avec un  $\chi^2$  de 19,4 (voir figure VI.13 pour l'ajustement sur les ( $I_s, I_c$ )). L'ajustement est de bien moins bonne qualité lorsque

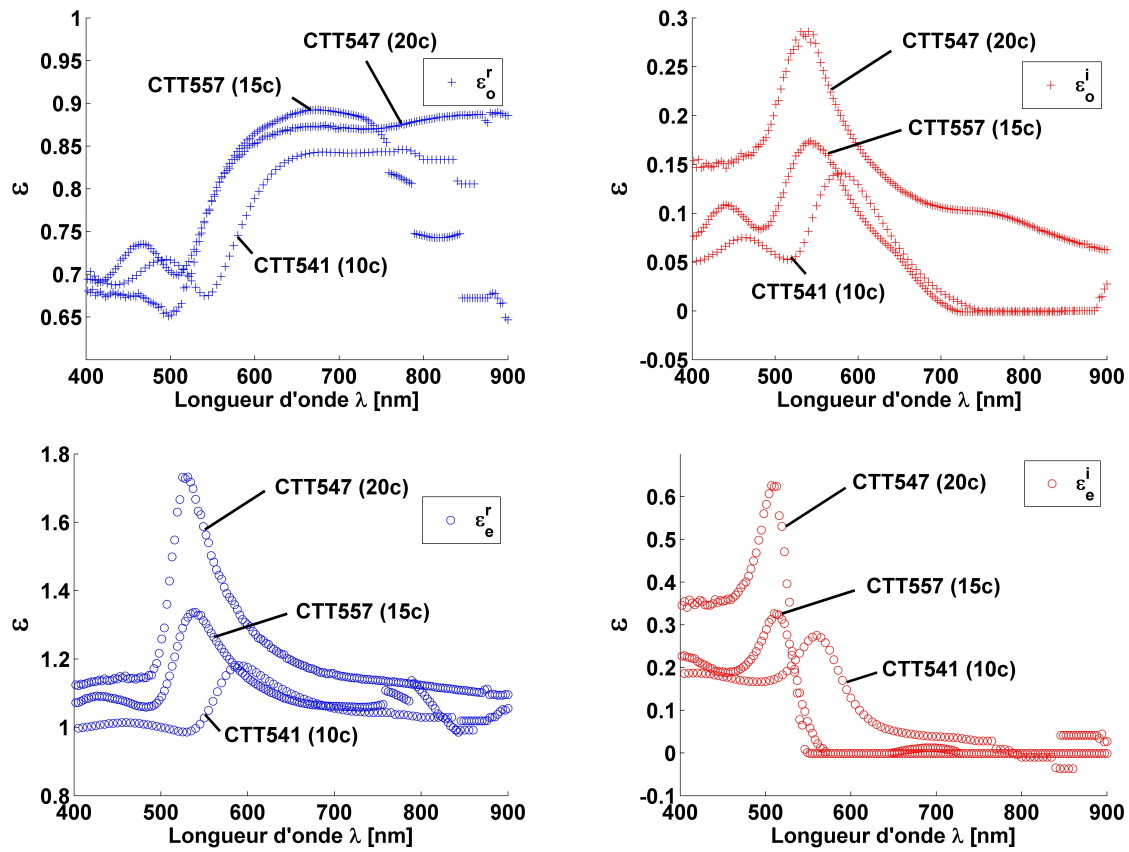


FIGURE VI.11 – Comparaison des résultats des extractions réalisées par inversions  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope sur couche semi-infinie, pour les échantillons à 10, 15 et 20 cycles. Les courbes bleues correspondent aux parties réelles et rouges aux parties imaginaires. Les permittivités représentées sont [Haut] la composante ordinaire du milieu anisotrope correspondant, [Bas] la composante extraordinaire.

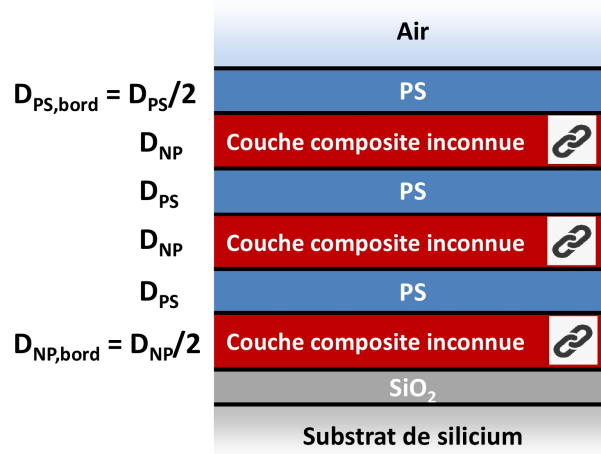


FIGURE VI.12 – Modèle ellipsométrique utilisé pour l'analyse des couches de l'échantillon CTT557. Les propriétés optiques des couches composites sont prises identiques.

nous prenons la même structure pour ajuster les données à  $70^\circ$ , mais les propriétés optiques sont peu modifiées. Enfin, si nous ajustons le modèle global, la qualité de l'ajustement s'améliore peu et nous obtenons des propriétés optiques similaires. Les épaisseurs trouvées dans ce dernier cas s'écartent peu de celles trouvées à  $50^\circ$ . La figure VI.14 réunit les trois fonctions de dispersion extraites. Malgré le désaccord aux plus grandes incidences, nous en déduisons que ces résultats présentent une certaine robustesse.

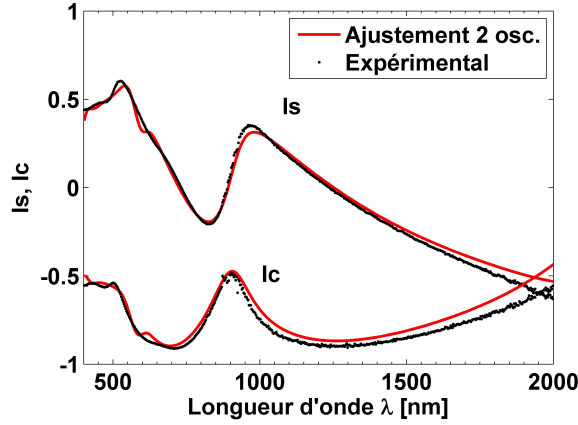


FIGURE VI.13 – Comparaison des courbes  $I_s$  et  $I_c$  expérimentales et après ajustement pour les mesures à  $50^\circ$  d'incidence faites sur l'échantillon CTT557.

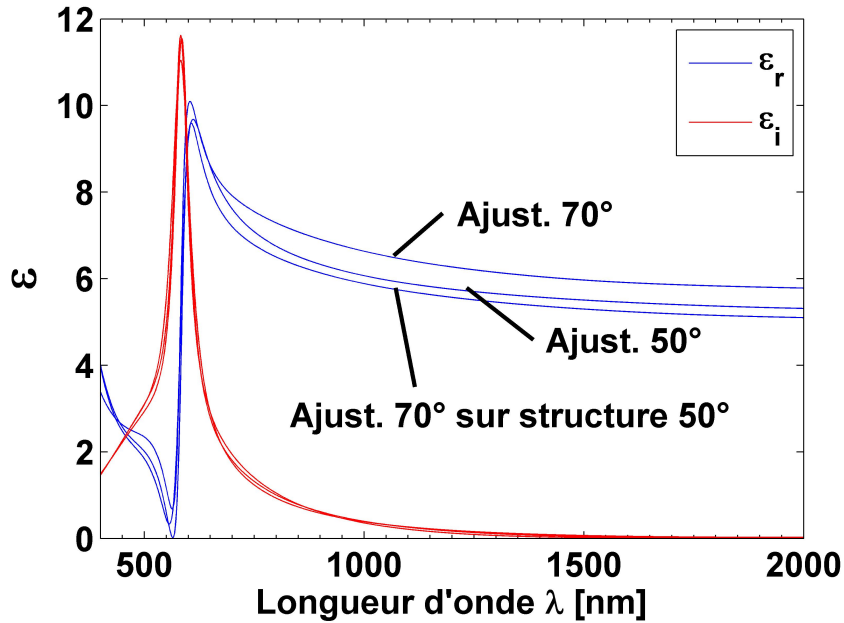


FIGURE VI.14 – Fonctions de dispersion des couches composites extraites de l'ajustement du modèle ellipsométrique sur les courbes expérimentales à  $50^\circ$  et  $70^\circ$  d'incidence de l'échantillon CTT557. Le cas de l'ajustement des courbes à  $70^\circ$  d'incidence avec la structure déduite des mesures à  $50^\circ$  est aussi reporté.

L'ensemble des fonctions de dispersion obtenues présente un comportement de résonance très marqué autour de  $\lambda = 583$  nm. Le pic d'absorption est en effet intense et très localisé. La partie réelle de la permittivité présente une variation forte, prenant des valeurs de 0 à 10, à cette fréquence. Soulignons que la permittivité réelle s'approche de valeurs négatives, ce qui est très encourageant vis-à-vis de l'objectif que nous nous étions fixés.

Paramètres	$(I_s, I_c)$ à 50°	$(I_s, I_c)$ à 70° (structure trouvée à 50°)	$(I_s, I_c)$ à 70°
Cauchy ( $\varepsilon_\infty; B; C$ )	(3,22 ; 0 ; 38,4)	(3,06 ; 0,77 ; 37,8)	(3,72 ; 0,077 ; 26,5)
Lorentz ( $f; \omega_0; \Gamma$ )	(0,79 ; 2,13 ; 0,19)	(0,63 ; 2,12 ; 0,15)	(0,58 ; 2,13 ; 0,14)
Tauc-Lorentz ( $E_g; A; E; C$ )	(0,65 ; 6,75 ; 2,44 ; 1,44)	(0,71 ; 8,27 ; 2,37 ; 1,54)	(0,80 ; 9,96 ; 2,29 ; 1,43)
Épaisseurs			
$D_{PS, \text{ bord}}$	9,7	9,7	10,5
$D_{NP, \text{ bord}}$	59,6	59,6	45,6
$D_{NP}$	83,9	83,9	80,2
$\chi^2$	19,4	153	133

Tableau VI.6 – Tableau des résultats de l’ajustement du modèle en couches.

#### VI.4.1.4 Conclusion

L’échec des analyses ellipsométriques par les méthodes d’inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope suggère que les échantillons CTT541, 557 et 547 à lamelles épaisses sont trop éloignés de la condition d’homogénéisation  $L_{\text{tot}} \ll \lambda$ . Nous ne pouvons pas les considérer comme des milieux effectifs.

Les approches de type milieu effectif pour les films lamellaires étant proscrites, nous avons analysé ces films comme des matériaux multicouches afin de chercher à caractériser les propriétés optiques des couches composites. La fonction de dispersion extraite fait état de couches concentrées en nanoparticules, comme la forte résonance que l’on observe le suggère. Ces milieux composites ne sont néanmoins pas encore suffisamment concentrés pour présenter un comportement optique métal/diélectrique. Cependant, ces résultats nous confortent dans l’idée que la réalisation de films lamellaires possédant des couches de polymère pur et des couches composites en alternance est possible. L’apparition de propriétés optiques effectives pour l’ensemble du film nécessite cependant de réduire l’épaisseur des couches constitutives.

### VI.4.2 Films à lamelles fines

#### VI.4.2.1 Rappel des échantillons

Le tableau VI.7 réunit les caractéristiques de la série WX27. Contrairement aux échantillons à lamelles épaisses, il s’agit du même film analysé plusieurs fois après un certain nombre de cycles d’imprégnation.

Échant.	nb. cycles	$f$ estimée	$L_{\text{tot}}$	$L_1$	$L_2$	nb. bicouches
WX27-m4	4	$\sim 4 - 8 \%$	$\sim 280 \text{ nm}$	$\sim 20 \text{ nm}$	$\sim 20 \text{ nm}$	6,5
WX27-m9	9	$\sim 9 - 18 \%$	$\sim 280 \text{ nm}$	$\sim 20 \text{ nm}$	$\sim 20 \text{ nm}$	6,5
WX27-m14	14	$\sim 14 - 28 \%$	$\sim 280 \text{ nm}$	$\sim 20 \text{ nm}$	$\sim 20 \text{ nm}$	6,5

Tableau VI.7 – Caractéristiques structurales des échantillons à lamelles fines que nous avons analysés.

#### VI.4.2.2 Application de l’inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope sur couche semi-infinie

Dans un premier temps, nous employons l’inversion anisotrope sur couche semi-infinie afin d’extraire les propriétés optiques des films aux lamelles fines. Nous obtenons alors les courbes de la figure VI.15.

Nous remarquons que la permittivité ordinaire (partie réelle et imaginaire) présente des oscillations. Nous avons tracé ces courbes en fonction de l’inverse de la longueur d’onde, afin de mettre en évidence le fait que ces oscillations sont uniformément réparties en énergie. Elles sont donc caractéristiques d’un

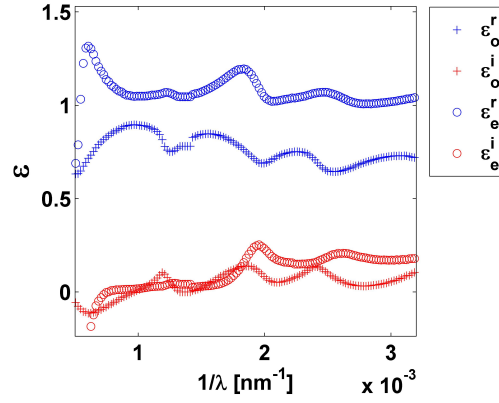


FIGURE VI.15 – Résultat des extractions réalisées par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope sur couche semi-infinie sur l'échantillon WX27-m14. Les courbes bleues correspondent aux parties réelles et rouges aux parties imaginaires.

phénomène d'interférences. La configuration du système, milieu uniaxe dont l'axe optique coïncide avec la normale au dioptré, explique que seule la composante ordinaire soit affectée par les interférences. En effet, les ondes associées à l'indice ordinaire sont celles qui arrivent en incidence normale et sondent l'épaisseur du film, tandis que les ondes associées à l'indice extraordinaire se propagent dans les directions transverses.

Nous en déduisons que cette méthode d'extraction ne fonctionne pas sur ces échantillons et recourons alors à notre autre procédure d'inversion anisotrope.

#### VI.4.2.3 Application de l'inversion $\lambda$ -par- $\lambda$ anisotrope contrainte par LIF

Les lamelles très fines des échantillons de la série WX27 nous laissent penser que le modèle LIF peut être appliqué. Nous nous servons donc de l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope contrainte par LIF pour tenter d'extraire les propriétés optiques de ces films. Afin de réduire le nombre de paramètres à ajuster, nous faisons l'hypothèse que les propriétés optiques du polystyrène (PS), c'est-à-dire des blocs constitués de polymère pur, sont restées inchangées lors de la mise en forme du matériau. Ces propriétés sont données par la loi empirique suivante<sup>1</sup>,

$$\begin{cases} \varepsilon_{\text{PS}}^r(\lambda) = 1 + \frac{1.4435\lambda^2}{\lambda^2 - 0.020216}, \\ \varepsilon_{\text{PS}}^i = 0, \end{cases} \quad (\text{VI.5})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde en microns.

La figure VI.16 montre les résultats que nous avons obtenus pour l'échantillon après 4, 9 et 14 cycles d'imprégnation.

#### Propriétés optiques des couches constitutives

L'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope contrainte par LIF nous permet de remonter jusqu'aux propriétés optiques des couches constitutives du matériau lamellaire. Les résultats correspondants sont illustrés au travers des quatre premiers graphiques de la figure VI.16. Nous rappelons que les propriétés optiques  $\varepsilon_2^r$  et  $\varepsilon_2^i$  des couches de polymère pur ont été imposées (deuxième ligne). Les dispersions  $\varepsilon_1^r$  et  $\varepsilon_1^i$  obtenues pour les couches nanocomposites de l'échantillon WX27 pour 4, 9 et 14 cycles d'imprégnation correspondent à la première ligne.

Nous retrouvons un comportement de résonance, avec une forte variation de la partie réelle de la permittivité et un pic pour sa partie imaginaire. L'amplitude de la résonance croît avec le nombre de cycles d'imprégnation, ce qui est cohérent avec l'idée que la fraction volumique en or augmente. La résonance est respectivement centrée sur les longueurs d'onde de 540 nm, 570 nm et 628 nm pour le 4, 9 et 14 cycles : elle se décale donc significativement vers le rouge, ce qui suggère l'apparition

1. <http://refractiveindex.info/?shelf=organic&book=polystyren&page=Sultanova>

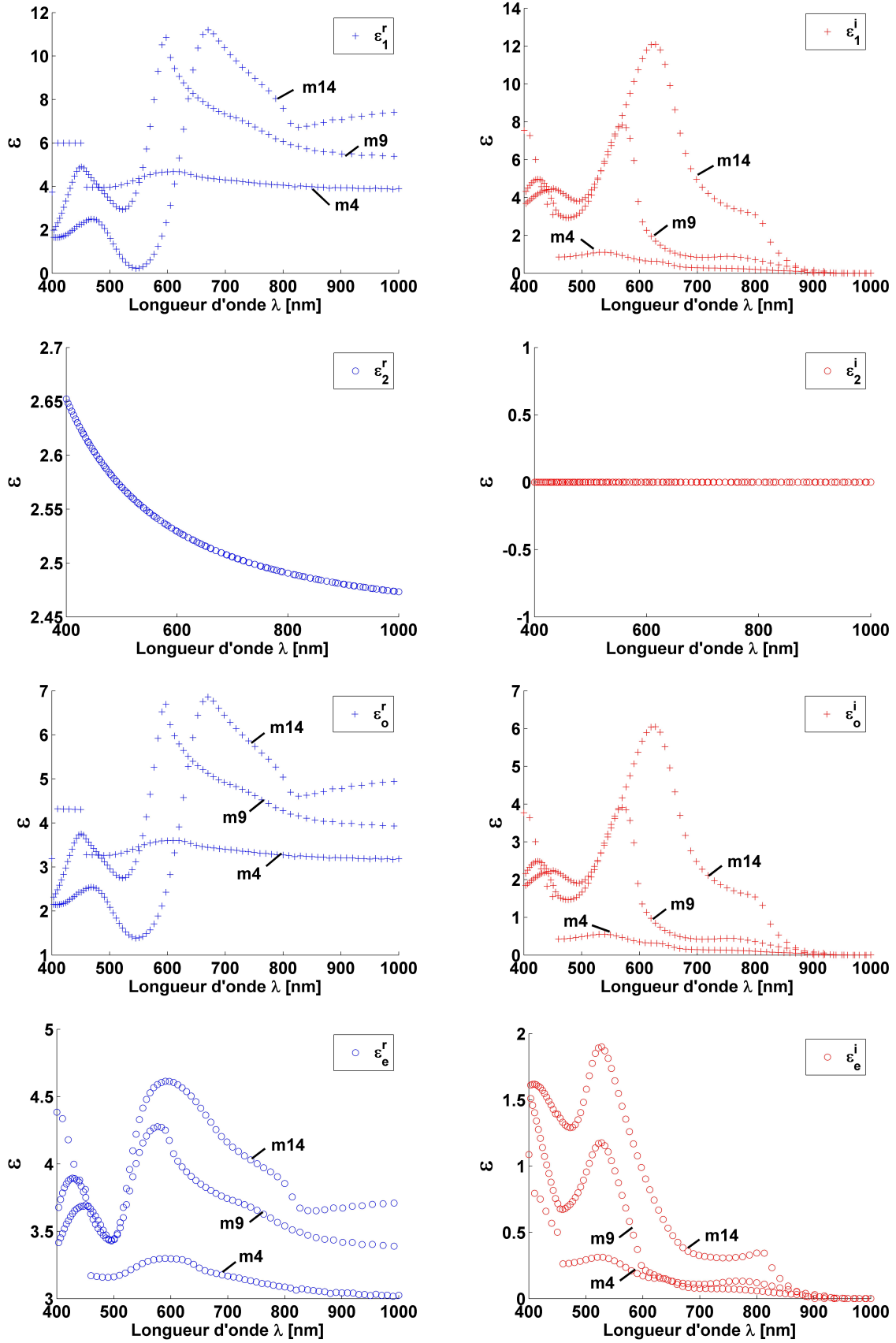


FIGURE VI.16 – Résultats des extractions réalisées par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope LIF sur la série WX27, avec la dispersion du poly(styrène) imposée. Les courbes bleues correspondent aux parties réelles et rouges aux parties imaginaires. Les permittivités représentées sont [première ligne] la permittivité des couches composites, [seconde ligne] celle des couches de polymère (imposée, formule (VI.5)), [troisième ligne] la composante ordinaire du milieu anisotrope correspondant, [quatrième ligne] la composante extraordinaire.

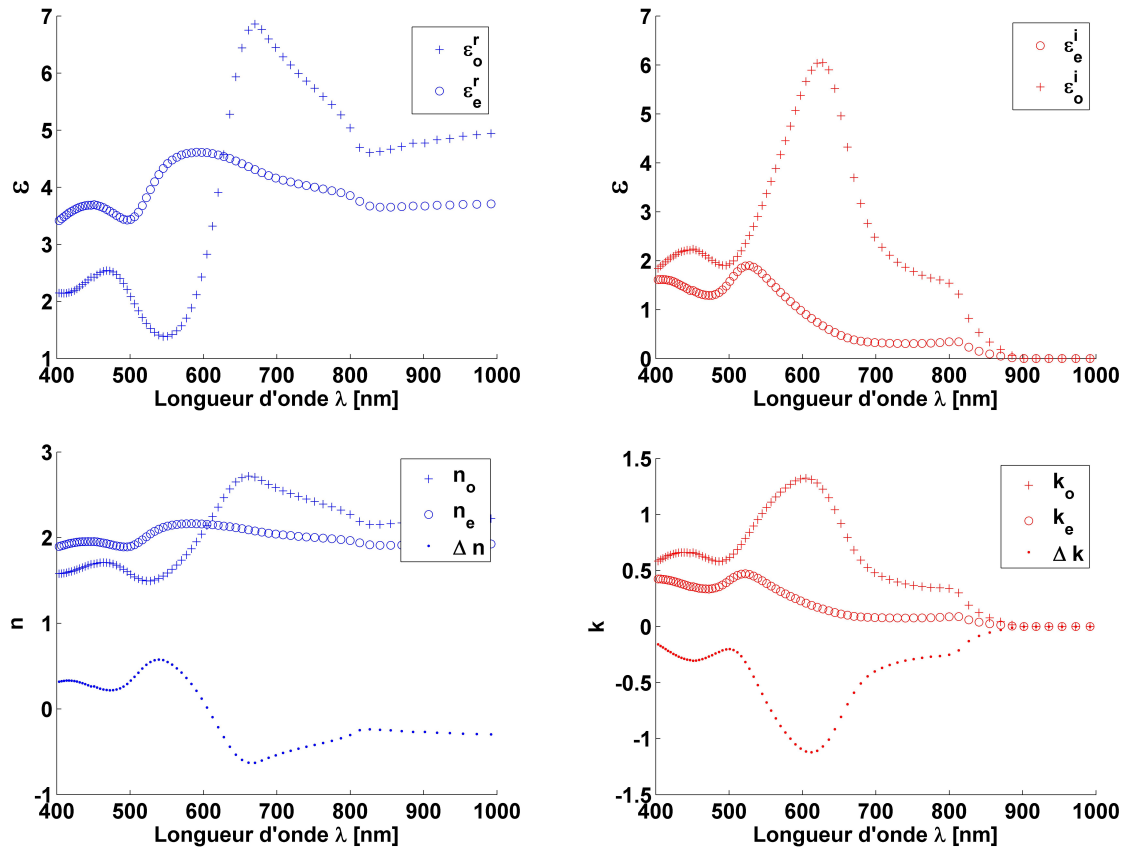


FIGURE VI.17 – [Gauche] Indices de réfraction ordinaires et extraordinaires et biréfringence ainsi que [Droite] indices d'extinction ordinaires et extraordinaires et dichroïsme linéaire correspondant aux résultats présentés sur la figure VI.16 pour l'échantillon à 14 imprégnations.

de couplages entre nanoparticules. Un épaulement est visible à chaque fois, respectivement à 640 nm, 763 nm et 800 nm. Cet épaulement est de nouveau dû au phénomène de dépolarisation, tel que l'on a pu le mettre en évidence pour les échantillons nanocomposites épais du chapitre 5 (partie V.3.1.2).

Nous notons enfin que la permittivité réelle est proche de zéro aux alentours de 550 nm. Nous sommes ainsi proches de l'objectif que nous nous étions fixés.

### Propriétés optiques anisotropes

Les quatre derniers graphiques de la figure VI.16 illustrent les propriétés optiques anisotropes du milieu homogénéisé. Nous rappelons les formules LIF qui les lient aux propriétés des couches constitutives,

$$\varepsilon_{\text{LIF}, o} = x\varepsilon_1 + (1 - x)\varepsilon_2,$$

et

$$\varepsilon_{\text{LIF}, e}^{-1} = x\varepsilon_1^{-1} + (1 - x)\varepsilon_2^{-1},$$

avec  $x = \frac{L_1}{L_1 + L_2} = \frac{1}{2}$  puisque les blocs sont symétriques ici.

La permittivité du polymère  $\varepsilon_2$  étant quasiment constante, nous comprenons par ces formules que la permittivité ordinaire soit très semblable à celle des couches nanocomposites : elle correspond à la moyenne des permittivités des milieux constitutifs. Nous retrouvons donc dans l'ordinaire toutes les caractéristiques de  $\varepsilon_1$ . Dans notre cas, si l'on veut  $\varepsilon_{\text{LIF}, o} < 0$ , il faut vérifier  $\varepsilon_1 < -\varepsilon_2$ , soit  $\varepsilon_1 < -2,5$ . La possibilité de procéder à quelques cycles d'imprégnation supplémentaires et à profiter de l'effet de couplages plus importants entre nanoparticules nous permet d'être optimistes pour parvenir à vérifier cette condition.

La permittivité extraordinaire montre elle aussi un comportement résonant, moins marqué, pour chacun des échantillons. La forme de ces résonances est plus singulière et ne subit pas de décalage significatif en longueur d'onde.

### Analyse des propriétés optiques des couches nanocomposites à l'aide de la loi de mélange de Maxwell-Garnett et du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes

L'accès aux propriétés optiques des couches constitutives de nos structures lamellaires nous permet d'analyser ces propriétés de la même manière que nous l'avons fait pour les films nanocomposites du chapitre précédent. Nous les comparons à la loi « classique » de Maxwell-Garnett ainsi qu'au modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes. Dans les deux cas, nous prenons comme propriétés optiques de la matrice la permittivité du P<sub>4</sub>VP (un homopolymère très semblable au P<sub>2</sub>VP) que nous avons mesurée expérimentalement et nous prenons en compte les effets de taille finie en fixant la valeur du libre parcours moyen des électrons à  $L_{\text{surf}} = 7,29$  nm. Nous avons fait ce choix pour les raisons suivantes : nous savons que la taille des nanoparticules d'or synthétisées *in situ* est inférieure à 14 nm de diamètre. La dépendance entre le libre parcours moyen et la taille des particules n'étant pas clairement établie, nous avons opté pour une loi inversement proportionnelle, de la forme

$$L_{\text{surf}}(R) = A \frac{v_f}{R}, \quad (\text{VI.6})$$

avec  $v_f$  la vitesse de Fermi et  $R$  le rayon des nanoparticules. Nous avons réintroduit la constante  $A$  et fixée de manière à être cohérente avec le libre parcours moyen déterminé expérimentalement pour des nanoparticules de 14 nm de diamètre, pour lesquelles  $L_{\text{surf}}(R = 7 \text{ nm}) = 10,2$  nm. Ainsi,

$$L_{\text{surf}}(R = 5 \text{ nm}) = \frac{5}{7} L_{\text{surf}}(R = 7 \text{ nm}) = 7,29 \text{ nm}. \quad (\text{VI.7})$$

#### VI.4.2.4 Conclusion

Les films à lamelles épaisses ne peuvent clairement pas être considérés comme des milieux homogènes effectifs car ils ne respectent pas la condition  $L_{\text{tot}} \ll \lambda$ , ce qui rend toute méthode d'inversion sur un hypothétique milieu global proscrite. Nous avons néanmoins analysé ces films par des méthodes plus conventionnelles, à partir de fonctions de dispersion incluses dans un modèle ellipsométrique de



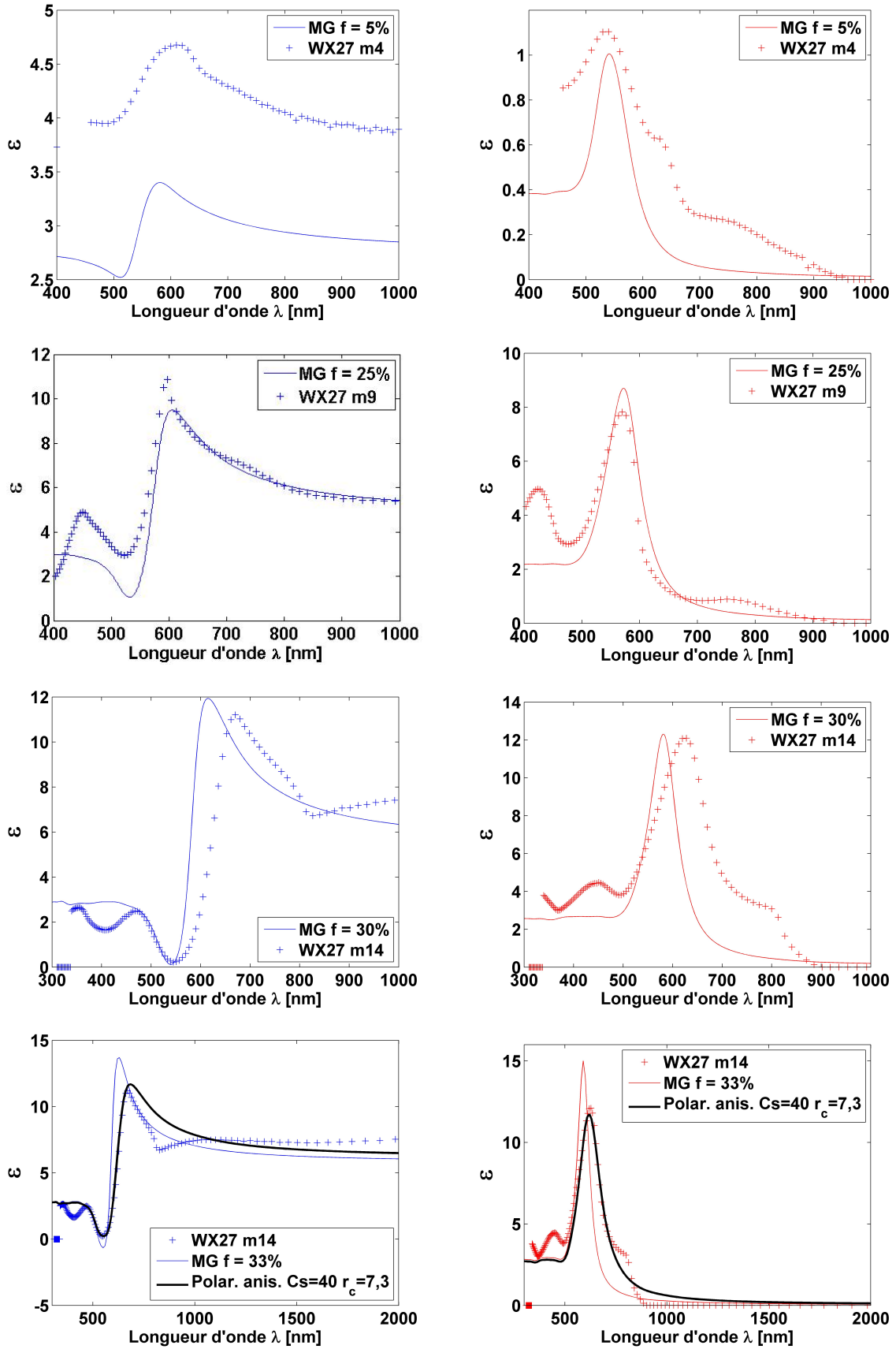


FIGURE VI.18 – [Trois premières lignes] Comparaison des résultats obtenus pour les couches composites des échantillons à 4, 9, 14 imprégnations avec la loi de mélange de Maxwell-Garnett. [Quatrième ligne] Comparaison avec le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes pour l'échantillon à 14 cycles d'imprégnation.

Échantillon	$f$	$C_s$	$C_2$	$Ra$	$T$	$r_c$
YL5	6,9 %	125	10	3	0,1	10,7 nm
YL4	13,3 %	125	20	3	0,1	5 nm
YL3	15,3 %	60	30	4	0,1	10,7 nm
WX27 m14	33 %	40	/	/	/	7,3 nm

Tableau VI.8 – Paramètres obtenus en ajustant le modèle de polarisabilités ellipsoïdales équivalentes sur les courbes expérimentales. Le tableau donne la fraction volumique  $f$ , la largeur de la distribution centrée sur la sphère  $C_s$ , la largeur de la seconde distribution d'ellipsoïdes  $C_2$ , le poids relatif des deux distributions  $Ra$ , le facteur de translation  $T$  (qui définit le centre de la distribution 2) ainsi que le libre parcours moyen des électrons  $r_c$ .

milieu stratifié. Ces fonctions de dispersion présente une résonance forte, encourageante pour valider le protocole de fabrication employé afin d'obtenir les matériaux désirés.

Nous avons étudié sur des films à lamelles fines. Ces films, trop fins pour pouvoir être considérés semi-infinis, ont néanmoins pu être caractérisés grâce à la méthode d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope contrainte par LIF. Les résultats obtenus sont cohérents avec les dispersions que l'on peut attendre en ce qui concerne les couches constitutives. Ces résultats sont très prometteurs vis-à-vis des objectifs que nous nous sommes fixés, à savoir l'obtention d'un matériau hyperbolique dont les permittivités ordinaire et extraordinaire sont de signes opposés. Les couches nanocomposites présentent en effet une permittivité réelle proche de zéro.

Dans un second temps, nous avons pu comparer la dispersion des couches nanocomposites à la loi de mélange de Maxwell-Garnett, et à notre modèle phénoménologique des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes. Nous avons ainsi pu estimer les fractions volumiques respectives du 4, 9 et 14 cycles à 5 %, 25 %, 33 % (valeurs qui restent indicatives) et montrer que les couplages entre nanoparticules commençaient à se manifester après 14 cycles d'imprégnation. Ces couplages restent modérés, avec une distribution d'ellipsoïdes équivalents large, mais centrée sur la sphère, ce qui suggère que les nanoparticules évitent les contacts direct entre elles grâce aux chaînes polymères qui les entourent. L'aboutissement de cette démarche d'analyse est très important : elle nous suggère une nouvelle méthode d'analyse, par le biais de fonctions de dispersion. Nous envisageons ainsi d'analyser nos structures lamellaires futures à l'aide d'une loi de mélange constituée par les formules LIF dans lesquelles une des couches est décrite comme du polymère pur, et l'autre par le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes.

## VI.5 Conclusions

Ce chapitre présente le travail que nous avons réalisé sur des structures lamellaires possédant des couches diélectriques et des couches composites métal/diélectrique en alternance. De telles structures, fabriquées au laboratoire par Clémence Tallet et Xuan Wang, peuvent présenter un comportement dit hyperbolique selon la théorie des milieux effectifs. Nous avons entrepris de mettre au point une démarche basée sur l'ellipsométrie permettant d'accéder aux propriétés effectives de tels systèmes. Nous avons développé pour cela une procédure d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope que nous avons déclinée en plusieurs versions selon les cas de figure, et pour lesquels nous avons réalisés des tests numériques afin d'en estimer l'applicabilité.

Pour des matériaux lamellaires dont les couches constitutives sont épaisses, ces inversions échouent, vraisemblablement du fait de l'impossibilité de pouvoir considérer la structure en tant que milieu effectif. Nous avons alors adopté une démarche plus « élémentaire » consistant à étudier le détail de la structure à l'aide de fonctions de dispersion. Nous en déduisons l'émergence d'un comportement de résonance marqué pour les couches composites qui nous permet d'espérer atteindre les propriétés optiques visées (pour ces couches composites) par cette voie de fabrication.

Pour des structures aux lamelles fines, nous les avons analysées à l'aide d'une inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope contrainte par un modèle de lamelles infiniment fines (LIF), nous permettant de remonter aux propriétés des couches constitutives. De manière similaire au cas épais, nous obtenons des dis-

persions intéressantes pour les couches composites, qui montrent que l'on s'approche des structures visées. Notons cependant que contrairement au cas épais, nous n'avons pas employé un modèle multicouche détaillé, mais bien un procédé d'inversion : des propriétés optiques effectives semblent donc émerger. Dans la lignée des travaux effectués au chapitre précédent, nous avons analysé les propriétés optiques de ces couches constitutives à l'aide du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes. Nous avons ainsi pu estimer la fraction volumique en or de ces couches. Cette méthodologie nous laisse entrevoir une nouvelle démarche d'analyse par fonctions de dispersion, en croisant le modèle LIF et le modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes.

# Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont été consacrés à l'étude des propriétés optiques de trois systèmes nanostructurés composés de polymère et de nanoparticules d'or à l'aide de la technique d'ellipsométrie spectroscopique. Ces systèmes, de complexité croissante, nous permettent une étude à plusieurs échelles, du nanorésonateur individuel à la structure complète dont on attend la fonctionnalité. Au travers de ces différents systèmes, nos objectifs sont multiples :

1. Le premier système est constitué de nanoparticules désordonnées disposées en monocouche et déposées à distance contrôlée d'un substrat de silicium, grâce à un tapis de polymères. La problématique qui y est rattachée consiste à étudier l'influence de la présence de ce substrat sur les propriétés optiques des nanoparticules individuelles à son voisinage.
2. Le second système est un système composite de polymère et de nanoparticules d'or désordonnées, dans le régime dense en nanoparticules. Il permet de faire le lien entre nanostructure et propriétés optiques effectives au travers de lois de mélange. Les cas bidimensionnel et tridimensionnel ont pu être explorés. Nous avons proposé un modèle phénoménologique, plus adapté aux régimes de forte concentration, et nous avons testé sa pertinence. Pour ces systèmes, nous avons cherché à obtenir des films composites présentant un comportement optique hybride métallique ou diélectrique selon la longueur d'onde.
3. Le troisième système est constitué d'une alternance de couches de polymère pur et de couches composites analogues au second système, fabriquées à partir de procédés de physico-chimie relatifs aux copolymères à blocs en phase lamellaire. Si elle est suffisamment chargée en nanoparticules, ce type de structure peut présenter en théorie un comportement dit hyperbolique, capable de supporter la propagation d'ondes à grands vecteurs d'onde latéraux normalement évanescents dans l'air. Une telle structure peut ainsi constituer un dispositif utile à l'imagerie de super-résolution. À partir de l'ellipsométrie, nous avons cherché à développer une méthodologie d'analyse afin de remonter aux propriétés optiques effectives anisotropes et/ou à la structure interne des couches composites.

## Synthèse du premier projet

Nous partons de solutions de nanoparticules d'or synthétisées au laboratoire selon le protocole Turkevich. Ces nanoparticules possèdent un diamètre de  $14 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ . La section efficace de ces nanoparticules en solution est obtenue à partir de mesures de spectrophotométrie. Ces mesures nous permettent de connaître la fraction volumique en or de ces solutions ainsi que le libre parcours moyen des électrons par l'ajustement d'un modèle de Drude corrigé dans l'expression de la section efficace théorique. La longueur de confinement trouvée est  $L_{\text{surf}} = 10,2 \text{ nm}$ . Les échantillons sont ensuite fabriqués à partir d'un substrat de silicium (surmonté de sa couche naturelle de silice  $\text{SiO}_2$  de  $2 \text{ nm}$  d'épaisseur). Des couches très fines de polyélectrolytes sont déposées selon la méthode *layer-by-layer*. Une première couche de PEI sert d'accroche avec la silice, puis des couches successives de PSS et de PAH sont pulvérisées et sont maintenues en place grâce à leurs interactions électrostatiques. L'épaisseur finale de ce tapis de polymères est contrôlée par le nombre de dépôts effectués. Le dépôt des nanoparticules d'or chargées négativement se fait de la même manière, par pulvérisation sur la dernière couche de PAH chargée positivement. Quatre échantillons ont ainsi été produits, possédant un espaceur diélectrique (tapis de polymère et couche de  $\text{SiO}_2$ ) d'épaisseur  $H$  valant respectivement  $3,3 \text{ nm}$ ,  $6,1 \text{ nm}$ ,  $11,8 \text{ nm}$  et  $20,4 \text{ nm}$  pour 0, 1, 3 et 6 bicouches de PSS/PAH déposées. Ces valeurs d'épaisseur ont été obtenues suite à des analyses par réflectivité des rayons X. Une autre caractérisation structurale, par

microscopie à force atomique, nous a permis d'estimer la densité surfacique des nanoparticules pour chacun de ces échantillons.

Nous avons ensuite procédé à l'étude optique proprement dite, par ellipsométrie spectroscopique. La technique d'ellipsométrie imposant une approche par milieu effectif, nous avons pris celui-ci comme étant la monocouche de nanoparticules disposées dans l'air dans le modèle ellipsométrique. Les paramètres structuraux intervenant dans le modèle sont connus grâce aux analyses structurales réalisées au préalable. D'un point de vue optique, l'épaisseur du milieu effectif n'étant pas définie rigoureusement, nous avons procédé à l'extraction de l'indice optique  $\tilde{n} = n + ik$  par la méthode d'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  pour 10 épaisseurs  $D$  de milieu effectif, de 10 à 20 nm. Nous remarquons alors que les résultats obtenus diffèrent, mais que la différence de phase  $D(\tilde{n} - 1)$  est invariante. Nous en déduisons que pour ce type de système, bidimensionnel, la notion d'indice en tant que quantité intrinsèque perd son sens, et ne doit pas être considérée indépendamment de l'épaisseur du milieu correspondant. L'identification des formules décrivant l'absorption d'une onde dans un milieu à pertes et de la loi de Beer-Lambert nous permet de relier l'indice d'absorption que nous avons extrait à la section efficace d'absorption des nanoparticules. La formule obtenue fait intervenir le produit  $Dk$  qui est invariant, nous n'avons donc pas à nous soucier de l'épaisseur de milieu effectif que nous avons choisie. Les résultats expérimentaux font alors apparaître une exaltation de la section efficace d'absorption des nanoparticules lorsque celles-ci sont au plus près du substrat de silicium.

Afin de discuter ces résultats, nous les avons confrontés aux théories correspondant à des cas simplifiés du système. Les courbes expérimentales des échantillons à grand espaceur diélectrique montrent un accord qualitatif avec la section efficace d'une nanoparticule dans le vide. En revanche, la théorie des dipôles image, pour une nanoparticule distante de 3 nm d'une surface de silicium, sous-estime l'exaltation que nous observons. Nous avons aussi estimé l'impact d'erreurs sur l'épaisseur des tapis de polymère et conclu que celles-ci étaient incompatibles avec la précision des mesures de réflectivité des rayons X. Les erreurs éventuelles relatives au comptage des nanoparticules, de l'ordre de 10 %, n'invalident pas nos conclusions.

Nous avons ensuite cherché à reproduire cet effet numériquement. Les simulations numériques présentent en effet l'avantage de donner les réponses électromagnétiques de structures parfaitement contrôlées et de prendre en compte toutes les contributions physiques, là où la théorie nous impose des simplifications. Afin de mettre en place ces simulations, nous réalisons un design permettant de simuler l'arrivée d'une onde plane en incidence normale ou oblique sur un réseau carré de nanoparticules d'or, au-dessus d'un empilement de couches diélectriques. Nous nous assurons que la nanoparticule à l'intérieur du design peut être considérée comme unique, c'est-à-dire qu'elle ne se couple pas à ses voisines, et que l'effet du réseau de nanoparticules sur la distribution des champs électromagnétiques est une perturbation du système global. Dans le but d'extraire les valeurs de la section efficace d'absorption de manière numérique, nous demandons au logiciel de calculer le flux du vecteur de Poynting sur la surface de la nanoparticule. Nous obtenons ainsi les pertes électromagnétiques dans le volume de la nanoparticule, que nous divisons par l'éclairement de champ lointain évalué en son centre. Cette définition de la section efficace nous permet de nous affranchir de la dépendance vis-à-vis de la géométrie exacte du substrat, qui ne peut pas être défini semi-infini dans le design de simulation. Après nous être assurés que les valeurs numériques et théoriques de section efficace d'une nanoparticule dans le vide correspondaient, nous avons procédé à l'étude d'un système simplifié afin de bénéficier de temps de calcul réduits. Nous avons ainsi simulé la réponse de nanoparticules au-dessus d'un empilement de 2 nm de  $\text{SiO}_2$  sur une couche de 100 nm de silicium en faisant varier la distance nanoparticule-empilement. Nous identifions deux régimes grâce aux résultats obtenus : un régime à grande distance où la section efficace garde la valeur correspondant à celle du vide, ainsi qu'un régime à faible distance où l'on observe une exaltation. La présence d'un pic à grande distance s'explique par des conditions particulières d'illumination inhomogène de la nanoparticule, générant une réponse multipolaire d'ordre supérieur. Nous nous restreignons ensuite au cas de nanoparticules au contact d'un empilement de  $\text{PEI}(1, 3 \text{ nm})/\text{SiO}_2(2 \text{ nm})/\text{Si}(100 \text{ nm})$  d'une part, et  $\text{PSSPAH}(17, 1 \text{ nm})/\text{PEI}(1, 3 \text{ nm})/\text{SiO}_2(2 \text{ nm})/\text{Si}(100 \text{ nm})$  d'autre part, pour deux incidences obliques à  $50^\circ$  et  $70^\circ$ . Nous observons que les résultats dépendent peu de l'incidence à ces angles, ce qui conforte notre analyse ellipsométrique à l'aide d'une inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  isotrope. L'existence d'une exaltation de

la section efficace est à nouveau confirmée lorsque l'espaceur diélectrique diminue. Nous avons envisagé la contribution de pertes à l'extérieur du volume de la nanoparticule à la section efficace, mais celle-ci, après analyse, s'avère négligeable.

La comparaison de ces résultats numériques et expérimentaux montrent que les deux démarches donnent des résultats compatibles qualitativement, sans pour autant permettre de confrontation quantitative concluante permettant de confirmer ou infirmer l'effet d'exaltation observé. Les incertitudes résiduelles, aussi bien expérimentales que numériques, et quelques hypothèses d'effets physiques ne pouvant être reproduits dans les simulations ont été discutées.

### Synthèse du deuxième projet

Les films composites auxquels nous nous sommes intéressés sont constitués de polymère et de nanoparticules d'or, dans le régime de fortes concentrations en nanoparticules. Pour ce projet, une partie des structures (appartenant au régime bidimensionnel) ont été produites au CRPP, l'autre partie (films tridimensionnels) ayant été fabriqués par nos collaborateurs de l'université du Massachussets à Amherst (UMASS).

Au CRPP, les nanoparticules utilisées sont de même nature que celles du premier projet. Elles sont centrifugées afin d'en augmenter la fraction volumique à des valeurs de l'ordre de  $10^{-3}$ . La matrice de polymère est le PVA, dont nous avons caractérisé les propriétés optiques par ellipsométrie sur des films de PVA pur. Nous avons employé pour cela la fonction de dispersion *New Amorphous*. Les échantillons sont fabriqués en mélangeant la solution de nanoparticules centrifugées à celle du polymère, puis en déposant le mélange sur un substrat de silicium et en l'étalant par spin-coating. On obtient alors une monocouche de nanoparticules enrobée de PVA. Afin d'obtenir un échantillon plus épais, nous avons essayé d'empiler ces monocouches par des dépôts successifs en faisant subir, entre chaque dépôt, un recuit thermique. Cette méthode, que nous savons fiable pour de faibles concentrations, s'est révélée infructueuse pour le régime qui nous intéresse. C'est ce que nos analyses par réflectivité des rayons X nous ont révélé, en montrant que l'épaisseur de l'échantillon n'excédait pas 25 nm après quatre dépôts de solution, là où nous nous attendions à une épaisseur proche de 60 nm. La série que nous avons produite fait donc partie de la catégorie des films 2D, et possède une fraction volumique nominale de 19 %.

Nous avons ensuite extrait les propriétés optiques de ces films par ellipsométrie à chaque étape de leur fabrication, en gardant à l'esprit que l'épaisseur du milieu effectif intervenant dans le modèle ellipsométrique reste un paramètre de première importance. Cette épaisseur a été variée de 15 nm (correspondant à une monocouche de nanoparticules) à 25 nm (valeur trouvée expérimentalement après quatre dépôts de solution). Les résultats obtenus montrent un comportement de résonance de forte amplitude, décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la résonance plasmonique de nanoparticules individuelles. Les étapes de recuit se traduisent par un étalement de cette résonance sur tout le spectre, signe d'une agrégation massive des nanoparticules activée par l'énergie thermique fournie au système. Plus intéressant, le signe de la partie réelle de la permittivité peut devenir négatif : le film composite présente donc un comportement optique hybride métallique ou diélectrique selon la longueur d'onde. Nous observons ainsi la transition que nous attendions, dans le cas de films fins. Ces résultats sont renforcés par une approche complémentaire par fonctions de dispersion donnant des courbes similaires.

Dans un second temps, nous comparons ces résultats à la loi de mélange de Maxwell-Garnett et montrons qu'elle est inadaptée pour décrire ces films. Cette loi de mélange ignore en effet les couplages électromagnétiques entre nanoparticules, alors que ceux-ci jouent un rôle important pour des films aussi concentrés. Nous nous servons alors d'un modèle phénoménologique, dit des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes, pour lequel les couplages entre nanoparticules voisines sont décrits comme une déformation de la polarisabilité (sphérique) des nanoparticules individuelles. De manière à retranscrire la distribution de l'intensité des couplages dû au désordre de position des nanoparticules, ce modèle inclut une distribution de probabilité de forme des ellipsoïdes. Une caractéristique importante de cette distribution est la forme sur laquelle elle est centrée. Lors de travaux antérieurs, les propriétés optiques de films dilués ont pu être retranscrites à l'aide de ce modèle pour une distribution d'ellipsoïdes centrée sur la sphère, mettant en évidence un régime de couplage faible où les nanoparticules

étaient non couplées en moyenne. Pour nos films denses, cette distribution est centrée sur un ellipsoïde particulier, correspondant à un rapport d'aspect de 4. La polarisabilité moyenne est donc une polarisabilité ellipsoïdale, ce qui montre que les couplages deviennent prépondérants dans la réponse optique des films. Le cas d'une agrégation massive peut être, au moins d'un point de vue qualitatif, reproduit par le modèle.

Chez nos collaborateurs d'UMASS, les nanoparticules sont aussi synthétisées selon le protocole Turkevich, avec les mêmes tailles caractéristiques (14 nm de diamètre). Le citrate qui les entoure est cependant remplacé par du PNIPAM par échange de ligand afin de leur assurer une meilleure stabilité. Une série de cinq échantillons a été produite, de fractions volumiques nominales allant de 6 % à 36 %. Les clichés MEB montrent cependant que les films composites démouillent la surface du substrat pour les plus grandes fractions volumiques, ce qui proscrit les analyses ellipsométriques pour ces films. Nous n'étudions donc par la suite que les trois premiers films de fractions nominales 6,5 %, 9,2 % et 13,4 %. Pour ces films, les clichés MEB révèlent des films composites dont les nanoparticules semblent uniformément réparties, exceptés au niveau de trous d'air dont le nombre par unité de surface est suffisamment réduit pour ne pas trop perturber les mesures optiques.

Les films sont ensuite analysés par ellipsométrie. Leur épaisseur est déterminée de manière robuste par l'ajustement d'une loi de Cauchy absorbante dans la gamme infrarouge, et est proche de 150 nm pour chacun des trois films. Leurs propriétés optiques sont extraites par inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  ; elles montrent l'existence d'une résonance plasmonique plus modérée que les films fins. Un second pic très décalé vers le rouge est visible. La confrontation de mesures ellipsométriques en configuration II et III permet de conclure que ce second pic est un artefact de mesure lié à de la dépolarisation. Une analyse complémentaire par fonctions de dispersion (trois oscillateurs de Lorentz) permet de reproduire la résonance observée tout en rejetant cet artefact.

De la même manière que les films fins, nous avons comparé ces résultats expérimentaux à la loi de mélange de Maxwell-Garnett, ainsi qu'au modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes. La loi de mélange est toujours prise en défaut, car elle ne reproduit pas la traîne de la partie imaginaire de la permittivité que nous observons aux grandes longueurs d'onde. *A contrario*, notre modèle phénoménologique parvient à reproduire les propriétés optiques que nous avons obtenus expérimentalement. Pour cela, il nous a été nécessaire d'introduire une distribution d'ellipsoïde bimodale, avec une population majoritaire centrée sur la sphère, et une population secondaire centrée sur un ellipsoïde. Nous voyons ainsi que pour ces échantillons épais, nous n'avons pas encore atteint le régime de couplage fort. La distribution introduite sert en effet à prendre en compte les couplages existants de manière statistique, à l'image des résultats antérieurs déjà évoqués sur les films dilués, mais la polarisabilité moyenne reste une polarisabilité sphérique.

### Synthèse du troisième projet

Les structures qui nous intéressent pour ce troisième projet sont fabriquées à partir d'un copolymère dibloc, le PS-P2VP. Ce dernier peut en effet s'organiser spontanément en structure lamellaire, à partir de laquelle nous pouvons faire croître des nanoparticules d'or sélectivement dans l'un des deux blocs. Cette croissance *in situ* s'effectue par imprégnation, en faisant subir à l'échantillon un cycle de trempage, d'abord dans une solution contenant un sel d'or, puis dans une seconde solution provoquant la réduction de ce sel. Ces cycles peuvent être répétés afin d'accroître la fraction volumique en or des films lamellaires. Deux catégories de films ont été produites : les films à lamelles épaisses et les films à lamelles fines. Nous avons procédé à des analyses structurales de ces échantillons. Pour les films à lamelles épaisses, nous avons croisé des analyses faites par ellipsométrie et par AFM pour obtenir une valeur d'épaisseur de 350 nm. Des clichés MET nous permettent de savoir que les couches constitutives de polymère pur font 40 nm d'épaisseur, et les couches composites 100 nm. Les nanoparticules synthétisées *in situ* font 10 nm de diamètre. Les films à lamelles fines font environ 280 nm d'épaisseur (déterminée par ellipsométrie avant imprégnation). Les épaisseurs des couches constitutives sont symétriques et valent 20 nm. Nous supposons que la fraction volumique en or augmente de 1 à 2 % par cycle d'imprégnation effectué.

Nous cherchons ensuite à extraire les propriétés optiques effectives anisotropes de ces structures. Pour cela, nous avons développé un code informatique sous Matlab généralisant la procédure d'in-

version  $\lambda$ -par- $\lambda$  au cas anisotrope. Cette inversion est dite libre du fait de l'absence de contraintes sur les quatre paramètres optiques à trouver. Nous procédons à des tests numériques de validité puis de tolérance afin de savoir dans quelle mesure nous sommes capables de retrouver les propriétés optiques d'une structure anisotrope donnée. Cette tolérance, parfois très faible, nous pousse à ajouter des contraintes physiques au sein de l'inversion. Nous nous servons pour cela du modèle LIF (lamelles infiniment fines), qui relie les propriétés optiques des couches constitutives à celles du milieu effectif anisotrope, et intégrons les formules LIF à l'inversion, qui devient contrainte par LIF. Cette inversion présente un avantage, puisque nous pouvons partir de l'hypothèse que les couches de polymère pur ont des propriétés optiques connues, ce qui simplifie la procédure. Les tests numériques montrent que l'on est alors capable de retrouver les propriétés de l'autre type de couches, à condition que les lamelles soient suffisamment fines. Pour le cas où les lamelles sont trop épaisses, nous supposons que la structure sera suffisamment absorbante pour pouvoir être considérée semi-infinie. Cette hypothèse nous permet de développer un troisième type d'inversion, semi-analytique, en se basant sur les formules analytiques décrivant ce cas de figure.

Nous passons alors à l'extraction des propriétés effectives proprement dite. L'application de l'inversion sur couche semi-infinie, dans le cas des films à lamelles épaisses, échoue car elle invalide *a posteriori* l'hypothèse d'un milieu très absorbant faite au départ. Nous analysons donc ces structures à partir d'un modèle multicouche plus classique, dont les paramètres structuraux nominaux nous sont fournis par les clichés MET. Nous parvenons à un ajustement satisfaisant pour les mesures à 50° d'incidence, moins bon à 70° mais ne présentant que peu de différences avec le premier. Nous obtenons ainsi les propriétés optiques des couches composites : elles présentent une forte résonance, peu décalée par rapport à la résonance plasmonique de nanoparticules individuelles. La permittivité réelle est proche de zéro non loin de la fréquence centrale de la résonance, ce qui est prometteur.

Nous étudions ensuite les propriétés optiques des films aux lamelles fines. L'application de l'inversion sur couche semi-infini est mise en défaut, ce qui est révélé par la présence d'interférences modulant les propriétés trouvées, suggérant que des réflexions multiples existent au sein de la structure. Nous nous servons alors de l'inversion  $\lambda$ -par- $\lambda$  anisotrope contrainte par LIF, pour laquelle nous fixons les propriétés optiques de la couche de polymère pur. Nous obtenons ainsi les propriétés optiques effectives du film après 4, 9 et 14 cycles d'imprégnation, ainsi que celles des couches composites. Ces dernières présentent une résonance de plus en plus marquée avec le nombre de cycles, où les couplages sont de plus en plus significatifs comme semble le montrer le décalage progressif vers le rouge. La permittivité réelle devient très proche de zéro pour 14 cycles d'imprégnation.

Enfin, nous avons confronté ces propriétés à la théorie de Maxwell-Garnett et au modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes présenté au chapitre 5. Nous avons ainsi pu estimer les fractions volumiques en or dans les couches composites à 5 %, 25 % et 33 % respectivement pour 4, 9 et 14 cycles d'imprégnation. Une distribution unimodale centrée sur la sphère a suffi pour pouvoir reproduire les propriétés optiques du 14 cycles, ce qui indique que nous nous trouvons dans un régime de couplages relativement faibles, laissant présager que nous pouvons induire des réponses encore plus fortes. Nous pouvons ainsi espérer atteindre le comportement optique hybride métal/diélectrique pour les couches composites voire le comportement hyperbolique pour la structure lamellaire globale, en augmentant encore la fraction volumique et en renforçant les couplages inter-particules.

## Conclusions et perspectives

Pour conclure, mon rôle au sein du groupe « Métamatériaux » du CRPP a consisté à prendre en charge l'étude des propriétés optiques des matériaux qui nous intéressent, depuis la mesure brute jusqu'à l'extraction de ces propriétés, tout en se questionnant sur la validité des résultats obtenus. Une problématique liée à ce travail a donc été de déterminer si l'ellipsométrie constituait une technique de caractérisation optique adaptée aux systèmes nanocomposites que nous avons analysés. Nous avons pu voir que l'ellipsométrie était prise en défaut sur des systèmes tels que, par exemple, les films de copolymère à lamelles épaisses. D'autres quantités physiques que l'indice sont probablement plus à même de décrire ces films, requérant d'autres outils pour les extraire. Pour les autres structures composites analysées, elle a cependant fourni des résultats très intéressants. Nous avons pu alors explorer le lien entre les nanostructures et leurs propriétés optiques effectives, et conclure que nous



étions capables de moduler la réponse optique de ces structures en contrôlant la fraction volumique et l'organisation des nanoparticules métalliques qui y sont incluses. Dans le cas des films composites fins, nous sommes parvenus à atteindre un régime où la permittivité réelle devient négative dans une bande de fréquences. Pour les milieux lamellaires, les couches constitutives chargées en nanoparticules présentent une permittivité réelle proche de zéro, ce qui représente un grand pas vers l'obtention d'un matériau hyperbolique. À partir de ces résultats, il m'a ainsi été possible de guider les membres de l'équipe chargés de la fabrication des matériaux, en leur spécifiant par exemple d'augmenter la fraction volumique ou de diminuer l'épaisseur des couches, vers les structures qui présenteront les bonnes propriétés.

Plus généralement, il a été possible de proposer des lois de milieu effectif permettant de décrire plusieurs types de nanostructures composites metallo-dielectriques, y compris lorsqu'elles présentent un certain degré de désordre, et ainsi d'extraire de façon relativement simple les propriétés optiques de matériaux originaux. Les méthodologies utilisées peuvent être facilement implémentées dans des logiciels de traitement d'analyse ellipsométrique, et pourront être mises en oeuvre dans d'autres études de nanocomposites plasmoniques.

En effet, les perspectives de ce travail, du point de vue des matériaux étudiés, sont nombreuses et plusieurs possibilités peuvent être explorées en travaillant sur des structures nanocomposites plus complexes. L'une d'entre elles consiste à obtenir des réponses optiques encore plus fortes dans le cas des échantillons lamellaires, puisque nous avons vu que ces réponses demeuraient insuffisantes pour générer un caractère hyperbolique. Pour cela, deux approches peuvent être envisagées : augmenter le nombre et la force des résonateurs, ou améliorer leur facteur de qualité. La voie la plus directe pour la première possibilité est d'augmenter la fraction volumique en or en faisant subir plus de cycles de trempage aux échantillons, de manière à augmenter le nombre de résonateurs. Une autre voie consisterait à incorporer des nanobâtonnets à la place de nanoparticules sphériques, car l'amplitude de résonance de ces objets devient plus importante à mesure que leur rapport d'aspect augmente. La seconde approche peut être abordée en utilisant des nanoparticules d'argent à la place de l'or car leur résonance plasmonique est plus intense, du fait de transitions interbandes présentes dans l'ultraviolet plus lointain. Une difficulté majeure vient cependant du fait que, contrairement à l'or, elles s'oxydent facilement et peuvent perdre leurs propriétés, ce qui implique le recours à des traitements supplémentaires dans le but de les protéger. Enfin, on peut envisager de placer les nanoparticules dans ou à proximité d'un milieu à gain, c'est-à-dire contenant des fluorophores susceptibles de restituer leur énergie (obtenue préalablement par pompage) aux plasmons. De cette manière, il est attendu que le facteur de qualité de la résonance augmente, menant à des réponses optiques plus fortes et plus fines spectralement. De manière plus générale, cette approche plus ambitieuse est une solution envisagée aux pertes importantes qui dégradent les propriétés des métamatériaux basés sur une résonance, et qui constituent l'un des obstacles majeurs du domaine. Au niveau expérimental, elle ouvre de nouvelles questions d'une part sur l'applicabilité des méthodes d'études expérimentales, et en particulier l'ellipsométrie, en présence de pompage optique et de phénomènes temporels rapides, et d'autre part sur les descriptions de type milieu effectif qui pourraient en être faites.

# Annexe I : Prise en compte des pertes additionnelles dans le calcul numérique de la section efficace

Pour prendre en compte ces pertes additionnelles, nous avons besoin d'une référence. En effet, la propagation de l'onde plane dans le silicium génère déjà des pertes électromagnétiques indépendantes de la présence de la nanoparticule. Nous devons donc calculer dans un design spécifique, n'ayant pas de nanoparticule, les pertes dues à l'onde plane dans le silicium. Puis nous devons retrancher cette référence au cas avec nanoparticule afin d'obtenir toutes les pertes dues à sa présence. Cette démarche nous est permise car la nanoparticule n'est qu'une perturbation du système {Onde plane + empilement}, elle ne modifie donc la distribution du champ lointain que localement. Dans le cas contraire, il n'y aurait pas de sens à donner à cette comparaison.

Le calcul des pertes se fait en évaluant le flux du vecteur de Poynting sur une surface englobant le lieu de toutes ces pertes, c'est-à-dire *a priori* la nanoparticule et toute la couche de silicium. Cependant, une difficulté nous oblige à choisir une géométrie plus élaborée. Rappelons que la nanoparticule n'est vue que comme une perturbation vis-à-vis du substrat : les pertes dues à la nanoparticule sont de plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles dues à l'absorption de l'onde plane réfractée par le silicium. Pour limiter l'imprécision numérique liée à cette différence d'ordres de grandeur, nous avons choisi d'évaluer les pertes à l'intérieur d'une sphère fictive (sphère rouge de la figure VI.19), centrée sur la nanoparticule. Nous pouvons faire varier le rayon  $r_{\text{calc}}$  de cette « sphère de calcul » de manière à englober une portion de plus en plus grande de silicium.

La densité volumique de pertes électromagnétiques  $w$  est donnée par  $w = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$ , avec  $\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E}$  la densité volumique de courant et  $\gamma$  la conductivité du matériau. Sa valeur moyenne sur une période optique vaut  $\langle w \rangle = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}^* = \gamma |\mathbf{E}|^2 / 2$ . Les pertes totales  $\mathcal{P}_{\text{tot}}$  s'écrivent alors

$$\mathcal{P}_{\text{tot}} = \int_{\infty} \langle w(\mathbf{r}) \rangle d^3r \quad (\text{VI.8})$$

$$= \int_{\text{NP}} \frac{\gamma_{\text{NP}}}{2} |\mathbf{E}_{\text{OP}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{proche}}(\mathbf{r})|^2 d^3r + \int_{\text{Si}} \frac{\gamma_{\text{Si}}}{2} |\mathbf{E}_{\text{OP}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{NP}}(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad (\text{VI.9})$$

$$= \mathcal{P}_{\text{NP}} + \mathcal{P}_{\text{Si}}, \quad (\text{VI.10})$$

dans la mesure où les milieux à pertes du système pour la gamme de longueurs d'onde considérée sont la nanoparticule et le substrat de silicium. Le premier terme  $\mathcal{P}_{\text{NP}}$  recense les pertes ayant lieu au sein de la nanoparticule du fait de son excitation par l'onde plane et du champ proche de l'interface (dipôle image). Il correspond donc, au facteur de normalisation près, à la section efficace d'absorption discutée jusqu'à présent. Le second terme  $\mathcal{P}_{\text{Si}}$  donne les pertes existant dans le silicium. Il possède une contribution, à laquelle nous nous intéressons, provenant du champ proche de la nanoparticule, mais aussi une contribution due à l'onde plane  $\mathcal{P}_{\text{OP}}$  indépendante de cette dernière. Dans un design à part, identique mais dans lequel la nanoparticule a été retirée, nous pouvons évaluer  $\mathcal{P}_{\text{OP}}$ , correspondant à

$$\mathcal{P}_{\text{OP}} = \int_{\text{Si}} \frac{\gamma_{\text{Si}}}{2} |\mathbf{E}_{\text{OP}}(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (\text{VI.11})$$

Nous exprimons ainsi les pertes dues à la nanoparticule dans le silicium comme  $\overline{\mathcal{P}_{\text{NP}}} = \mathcal{P}_{\text{Si}} - \mathcal{P}_{\text{OP}}$ . Un point important que nous devons signaler est que ce terme n'a de sens que si la distribution spatiale

du champ de l'onde plane  $\mathbf{E}_{\text{OP}}(\mathbf{r})$  est identique lorsque la nanoparticule est présente et absente du système, autrement dit, si la nanoparticule (en réalité, le réseau de nanoparticules) peut être vue comme une perturbation du système, ce que nous avons validé section IV.5.1.

La section efficace totale  $\bar{\sigma}$ , qui prend maintenant en compte les pertes additionnelles présentes dans le silicium, est alors

$$\bar{\sigma} = \frac{\mathcal{P}_{\text{NP}} + \overline{\mathcal{P}_{\text{NP}}}}{I}. \quad (\text{VI.12})$$

La normalisation du terme  $\overline{\mathcal{P}_{\text{NP}}}$  par  $I$  peut soulever des questions, car les pertes additionnelles ont lieu dans le silicium alors que  $I$  est l'éclairement en champ lointain à l'endroit de la nanoparticule. Cependant, toutes ces pertes ont pour source l'onde plane incidente. Elles sont donc toutes proportionnelles à l'éclairement de l'onde plane, qui peut s'exprimer en fonction de  $I$ . De plus, nous prenons le point de vue de l'ellipsométrie, pour lequel seule la distribution du champ lointain est prise en compte. La normalisation par  $I$  est donc la seule à pouvoir être appliquée lors de la comparaison au modèle ellipsométrique.

En utilisant (VI.10), la section efficace corrigée du champ lointain s'exprime aussi

$$\bar{\sigma} = \frac{\mathcal{P}_{\text{tot}} - \mathcal{P}_{\text{OP}}}{I}, \quad (\text{VI.13})$$

où nous pouvons évaluer  $\mathcal{P}_{\text{tot}}$  d'une part, et  $\mathcal{P}_{\text{OP}}$  et  $I$  d'autre part en travaillant respectivement à partir d'un design du système complet et un design de référence sans nanoparticule.

Les résultats sont présentés sur la figure VI.19 pour une illumination correspondant à une expérience d'ellipsométrie, c'est-à-dire une polarisation linéaire à  $45^\circ$  du plan d'incidence (composantes  $p$  et  $s$  en phase et de même amplitude). Les valeurs de la section efficace  $\bar{\sigma}_{\text{abs}}$  sont extraites pour un rayon  $r_{\text{calc}}$  de 7 nm (le rayon de la nanoparticule) à 20 nm. La section efficace varie très peu, montrant que les pertes additionnelles dans le silicium sont négligeables devant les pertes liées à la nanoparticule elle-même.

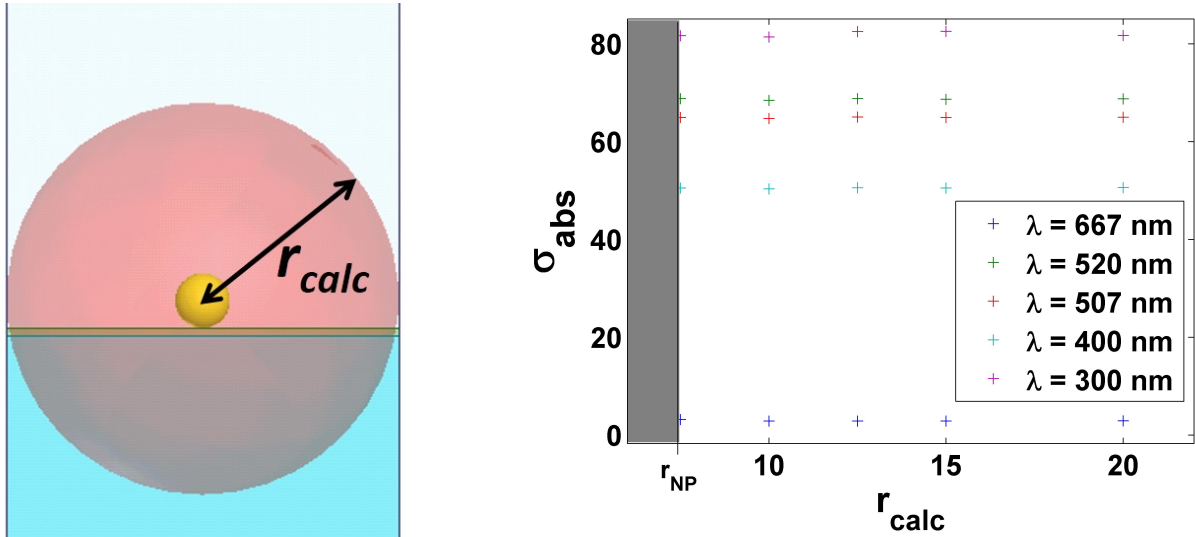


FIGURE VI.19 – [Gauche] Illustration, au sein du design, de la sphère de calcul (en rouge) dont le centre coïncide avec celui de la nanoparticule. [Droite] Courbes de la section efficace totale  $\bar{\sigma}_{\text{abs}}$  pour différents rayons de la sphère de calcul. Le système est illuminé par une onde plane à une incidence de  $70^\circ$ , polarisée à  $45^\circ$  du plan d'incidence (polarisation utilisée en ellipsométrie).

# Annexe II : Modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes

## VI.5.1 Présentation du modèle des polarisabilités ellipsoïdales équivalentes

Le modèle que nous proposons consiste à décrire les couplages électromagnétiques entre nanoparticules comme une modification de leur réponse individuelle. Plus précisément, nous considérons que la polarisabilité d'une nanoparticule, initialement isotrope, devient anisotrope lorsqu'elle est sensible aux champs créés par ses voisines. Dans cette vision, nous oublions donc délibérément le détail du champ local qui règne au niveau d'une nanoparticule, et nous disons simplement qu'elle ne répond plus de la même façon au champ macroscopique selon la direction de ce dernier. Cette démarche est phénoménologique, car nous savons qu'il n'y a pas équivalence entre ces deux descriptions. Ce modèle constitue une approche purement descriptive des propriétés optiques des structures étudiées. Il est néanmoins relativement facile à mettre en place, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

### VI.5.1.1 Ingrédients

Le modèle des polarisabilités anisotropes se base sur la formule de Maxwell-Garnett. Il en diffère cependant à plusieurs niveaux.

#### Polarisabilités ellipsoïdales

Une nanoparticule sphérique répond à un champ statique externe de manière isotrope. Sa polarisabilité est un scalaire et peut elle-même être représentée dans l'espace par une sphère. Lorsqu'au moins deux nanoparticules sont voisines l'une de l'autre, nous faisons l'hypothèse que leurs polarisabilités sont déformées. La forme la plus simple permettant de décrire la déformation d'une sphère est l'ellipsoïde et nous considérons par conséquent que la polarisabilité des nanoparticules devient ellipsoïdale, comme illustré sur la figure VI.20. La polarisabilité  $\bar{\alpha}$  est alors un tenseur de rang 2 qui s'écrit, dans le système d'axes propres lié à l'ellipsoïde,

$$\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{pmatrix}. \quad (\text{VI.14})$$

Chaque composante  $\alpha_i$  est donnée par l'expression

$$\alpha_i = V \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + N_i (\varepsilon_p - \varepsilon_h)}, \quad (\text{VI.15})$$

où le coefficient  $N_i$  est appelé facteur de dépolarisation, dans la direction  $i$ .

#### Facteurs de dépolarisation

Les facteurs de dépolarisation  $N_i$  proviennent de la résolution de l'équation de Laplace (II.97) dans un système de coordonnées spécifique, le système de coordonnées ellipsoïdal. Ils masquent à eux seuls la complexité du calcul : pour un ellipsoïde de demi-grands axes  $(a_x, a_y, a_z)$ , le facteur de dépolarisation  $N_x$  s'exprime

$$N_x = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_x^2) \sqrt{(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2)}}. \quad (\text{VI.16})$$

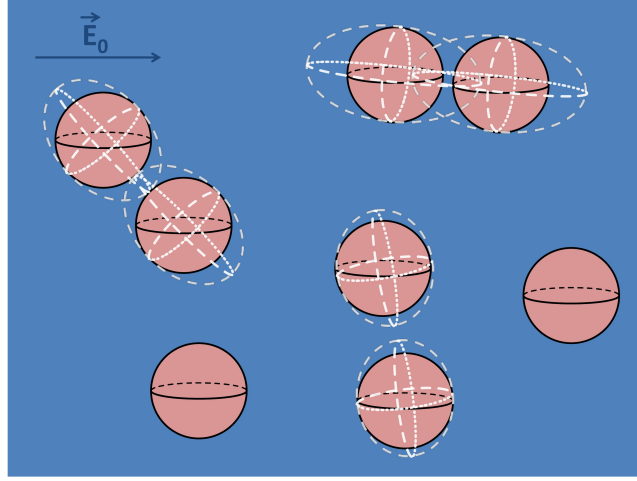


FIGURE VI.20 – Illustration de la déformation des polarisabilités pour des nanoparticules couplées. Les couplages sont plus intenses pour des nanoparticules proches les unes des autres, ce qui accroît le rapport d'aspect des polarisabilités ellipsoïdales. Les couplages décrits peuvent concerner plus de 2 particules en interaction.

Les deux autres facteurs s'obtiennent par substitution des indices  $x \leftrightarrow y$  et  $x \leftrightarrow z$ . Chaque facteur de dépolarisation est compris entre 0 et 1, et pour un ellipsoïde donné, les facteurs vérifient

$$N_x + N_y + N_z = 1. \quad (\text{VI.17})$$

Le cas isotrope de la sphère correspond ainsi à

$$N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}. \quad (\text{VI.18})$$

On peut par ailleurs vérifier que l'on retrouve bien la polarisabilité de la sphère (II.101) en injectant cette valeur de  $N_i$  dans (VI.15).

### Orientations aléatoires et distribution d'ellipsoïdes

Les films composites étudiés ici sont des milieux désordonnés, la structure ne possède donc pas d'orientation préférentielle. Les multimères de nanoparticules peuvent s'orienter librement, tout comme les ellipsoïdes dont nous nous servons pour décrire leurs propriétés électromagnétiques. Il serait alors tentant de prendre la polarisabilité moyenne sur les orientations  $\alpha_{\text{moy}} = \langle \alpha_i \rangle$  et de l'injecter dans la formule de Maxwell-Garnett (II.131) que nous rappelons ici :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_h} = \frac{n_p \alpha_{\text{moy}}}{3}.$$

Néanmoins, l'expression du terme de gauche est obtenue en considérant une cavité de Lorentz sphérique, ce qui n'est plus adapté dans le cas d'un ellipsoïde. Il faut donc généraliser le problème. Cette généralisation de Maxwell-Garnett pour des inclusions ellipsoïdales a été développée dans la référence [103]. Nous la reproduisons ici.

Le champ électrique moyen  $\langle \mathbf{E} \rangle$  sur un volume  $V$  centré sur le point de coordonnées  $\mathbf{r}$  est défini comme étant

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{E}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (\text{VI.19})$$

où  $V$  est arbitraire, mais suffisamment grand pour contenir un grand nombre d'inclusions. Le volume  $V$  est occupé par la matrice et par toutes les inclusions qu'il contient. On exprime donc le champ moyen comme

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = (1 - f) \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{r}) \rangle + f \sum_k w_k \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{VI.20})$$

avec

$$\langle \mathbf{E}_m(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \mathbf{E}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (\text{VI.21})$$

et

$$\langle \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{v_k} \int_{v_k} \mathbf{E}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (\text{VI.22})$$

$V_m$  est le volume occupé par la matrice,  $v_k$  par la  $k$ -ième inclusion,  $f_k = v_k/V$  est la fraction volumique de la  $k$ -ième inclusion,  $f$  la fraction volumique totale en inclusions et  $w_k$  est le rapport des fractions volumiques  $f_k/f$ . De la même manière, la polarisation moyenne s'écrit

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}) \rangle = (1-f) \langle \mathbf{P}_m(\mathbf{r}) \rangle + f \sum_k w_k \langle \mathbf{P}_k(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{VI.23})$$

Si l'on suppose que la relation constitutive (II.21a) est valide pour la matrice et les inclusions, il vient

$$\langle \mathbf{P}_m(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_0 \chi_m \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{VI.24})$$

et

$$\langle \mathbf{P}_k(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_0 \chi_p \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \rangle, \quad (\text{VI.25})$$

où  $\chi_m = \varepsilon_m - 1$  et  $\chi_p = \varepsilon_p - 1$  sont les susceptibilités de la matrice et des inclusions, respectivement. Le tenseur de susceptibilité moyenne  $\bar{\bar{\chi}}_{\text{eff}}$  du milieu composite est défini par

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_0 \bar{\bar{\chi}}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{VI.26})$$

où  $\bar{\bar{\chi}}_{\text{eff}}$  est indépendant de la position si le milieu est statistiquement homogène. Les équations ci-dessus peuvent être combinées pour arriver à

$$(1-f) (\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}} - \varepsilon_m \bar{\bar{\mathbf{I}}}) \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{r}) \rangle + f \sum_k w_k (\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}} - \varepsilon_p \bar{\bar{\mathbf{I}}}) \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{r}) \rangle = 0. \quad (\text{VI.27})$$

On remarque par cette équation que si  $\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}}$  est indépendant de la position, alors une relation linéaire doit exister entre  $\langle \mathbf{E}_m \rangle$  et  $\langle \mathbf{E}_k \rangle$ .

Si l'on considère un ellipsoïde isolé dans un champ uniforme  $\mathbf{E}_m$ , le champ uniforme interne de l'ellipsoïde est donné par  $\mathbf{E}_k = \bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}_k \mathbf{E}_m$ , où les valeurs propres du tenseur  $\bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}_k$  sont

$$\lambda_j = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + N_j (\varepsilon_p - \varepsilon_m)} \quad (j = 1, 2, 3). \quad (\text{VI.28})$$

En faisant l'hypothèse que les champs moyens sont reliés de manière similaire, c'est-à-dire que  $\langle \mathbf{E}_k \rangle = \bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}_k \langle \mathbf{E}_m \rangle$ , (VI.27) devient

$$(1-f) (\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}} - \varepsilon_m \bar{\bar{\mathbf{I}}}) + f (\bar{\bar{\varepsilon}}_{\text{eff}} - \varepsilon_p \bar{\bar{\mathbf{I}}}) \sum_k w_k \bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}_k = 0. \quad (\text{VI.29})$$

Il reste maintenant à évaluer le terme  $\sum_k w_k \bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}_k$ . En premier lieu, le terme est mis sous la forme intégrale  $\int w(k) \bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}(k) dk$ , et la variable continue  $k$  porte sur toutes les variables caractérisant un ellipsoïde donné : sa taille, sa forme et son orientation. Les auteurs font alors les hypothèses suivantes :

- Il n'existe pas de corrélation entre le volume d'une inclusion et sa forme ou son orientation.
- Il n'existe pas de corrélation entre la forme d'une inclusion et son orientation.
- Toutes les orientations sont équiprobables.

Ils obtiennent alors l'expression suivante,

$$\sum_k w_k \bar{\bar{\boldsymbol{\lambda}}}_k = \beta \bar{\bar{\mathbf{I}}} = \bar{\bar{\mathbf{I}}} \iint P(N_1, N_2) \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3} dN_1 dN_2 \quad (\text{VI.30})$$

où l'on introduit  $P(N_1, N_2)$ , la distribution de probabilité de forme des ellipsoïdes, sur laquelle nous reviendrons. La permittivité effective du milieu est alors le scalaire :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{(1-f) \varepsilon_m + f \beta \varepsilon_p}{(1-f) + f \beta}. \quad (\text{VI.31})$$

Si toutes les inclusions sont sphériques,  $\beta = 3\varepsilon_m/(\varepsilon_p + 2\varepsilon_m)$  et (VI.31) devient

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{(1-f)\varepsilon_m + f\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}\varepsilon_p}{(1-f) + f\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}} = \varepsilon_m \left[ 1 + \frac{3f\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}\right)}{1 - f\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}\right)} \right], \quad (\text{VI.32})$$

qui est une autre écriture de la formule de Maxwell-Garnett classique (II.132).

Ainsi, nous disposons maintenant d'une formule de Maxwell-Garnett généralisée pour des milieux désordonnés possédant des inclusions ellipsoïdales. Rappelons que décrire de tels milieux n'est pas ici notre intention : les nanoparticules d'or utilisées ont bien une polydispersité de forme mais elles restent très proches de la sphère. Cependant, du fait des couplages électromagnétiques entre particules, leur polarisabilité est déformée et nous décrivons l'ensemble de ces polarisabilités par une population d'ellipsoïdes. Par ce choix, et du point de vue électromagnétique, nos systèmes sont équivalents aux milieux précédemment décrits.

Au cours du calcul, nous avons dû introduire la distribution de probabilité de forme des ellipsoïdes  $P(N_1, N_2)$ , nous la détaillons maintenant.

### VI.5.1.2 Distribution d'ellipsoïdes

La loi de probabilité choisie pour décrire la distribution de forme des ellipsoïdes est une loi log-normale portant sur chaque coefficient de dépolarisation. Ainsi, la probabilité de trouver une certaine valeur numérique pour  $N_1$  est proportionnelle à la fonction

$$f(N_1) \propto e^{-CN_1(N_1-1)}, \quad (\text{VI.33})$$

où  $C$  est un paramètre régissant la largeur de la distribution. Plus  $C$  est grand et plus la distribution est fine. La distribution de probabilité de forme de l'ellipsoïde est alors le produit des trois fonctions :

$$P(N_1, N_2, N_3) = f(N_1) f(N_2) f(N_3). \quad (\text{VI.34})$$

Du fait de la contrainte sur les coefficients de dépolarisation (VI.17), elle se réduit en

$$P(N_1, N_2) = f(N_1) f(N_2) f(1 - N_1 - N_2) \quad (\text{VI.35})$$

soit explicitement,

$$P(N_1, N_2) = A(C) \exp[-CN_1(N_1-1)] \exp[-CN_2(N_2-1)] \exp[-C(N_1+N_2)(N_1+N_2-1)], \quad (\text{VI.36})$$

où  $A(C)$  est un facteur de normalisation. Cette distribution de probabilité est représentée figure VI.21.

### Distribution bimodale

Lorsque cela s'avérera nécessaire, nous aurons recours à une distribution de probabilité bimodale  $P_{\text{bim}}$ , c'est-à-dire mettant en jeu deux populations distinctes pour décrire les polarisabilités des nanoparticules. Elle s'écrira

$$P_{\text{bim}} = B[P(N_1, N_2) + RaP(N_1 + T, N_2 + T)] \quad (\text{VI.37})$$

où  $B$  est un nouveau facteur de normalisation,  $Ra$  un paramètre permettant de contrôler le poids relatif de chaque population, et  $T$  un facteur de translation afin de centrer la seconde population sur un ellipsoïde particulier.

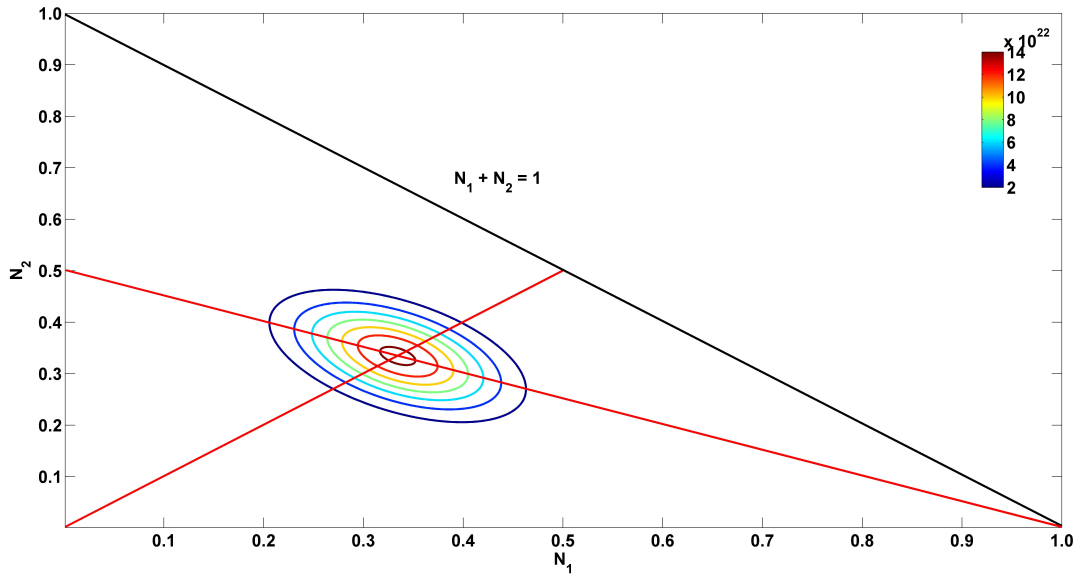


FIGURE VI.21 – Tracé de la distribution de probabilité de forme des ellipsoïdes, dont l'expression est donnée en (VI.36), en fonction du doublet de coefficients de dépolarisation  $(N_1, N_2)$ . L'échelle de valeurs est arbitraire.

### VI.5.1.3 Conclusion

Ce modèle permet d'étendre le domaine de validité de la loi de mélange de Maxwell-Garnett en prenant en compte les couplages électromagnétiques entre nanoparticules voisines. Il considère pour cela que la polarisabilité des nanoparticules devient un ellipsoïde dont le rapport d'aspect croît avec l'intensité du couplage. Lorsque l'orientation des multimères est aléatoire, nous prenons pour polarisabilité moyenne la moyenne des trois composantes de la polarisabilité ellipsoïdale. Lorsque ce sont les distances inter-particules qui sont aléatoires, la distribution de l'intensité des couplages est prise en compte en introduisant une distribution du rapport d'aspect des polarisabilités ellipsoïdales.

Ce modèle présente un intérêt pour les études ellipsométriques car il peut être facilement implémenté dans un logiciel d'analyse. Nous allons voir dans la partie suivante que sa flexibilité permet de décrire l'ensemble de nos systèmes et de tirer un sens physique de l'évolution de ses paramètres.





# Références

- [1] D. Smith, W. Padilla, D. Vier, S. Nemat-Nasser, and S. Schultz, “Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity,” *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 18, pp. 4184–4187, 2000.
- [2] J. Li and C. Chan, “Double-negative acoustic metamaterial,” *Physical Review E*, vol. 70, no. 5, p. 055602, 2004.
- [3] S. Brûlé, E. Javelaud, S. Enoch, and S. Guenneau, “Seismic metamaterial : how to shake friends and influence waves?,” *arXiv preprint arXiv :1301.7642*, 2013.
- [4] T. Yang, K. P. Vemuri, and P. R. Bandaru, “Experimental evidence for the bending of heat flux in a thermal metamaterial,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 8, p. 083908, 2014.
- [5] V. G. Veselago, “The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of  $\epsilon$  and  $\mu$ ,” *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 10, no. 4, pp. 509–514, 1968.
- [6] J. Pendry, A. Holden, W. Stewart, and I. Youngs, “Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures,” *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 25, pp. 4773–4776, 1996.
- [7] J. Pendry, A. Holden, D. Robbins, and W. Stewart, “Low frequency plasmons in thin-wire structures,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 10, p. 4785, 1998.
- [8] J. Pendry, A. Holden, D. Robbins, and W. Stewart, “Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena,” *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, vol. 47, no. 11, pp. 2075–2084, 1999.
- [9] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, “Experimental verification of a negative index of refraction,” *Science*, vol. 292, pp. 77–9, Apr. 2001.
- [10] J. Pendry, “Negative refraction makes a perfect lens,” *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 18, pp. 3966–3969, 2000.
- [11] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang, “Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens,” *Science*, vol. 308, no. 5721, pp. 534–537, 2005.
- [12] T. Taubner, D. Korobkin, Y. Urzhumov, G. Shvets, and R. Hillenbrand, “Near-field microscopy through a sic superlens,” *Science*, vol. 313, no. 5793, pp. 1595–1595, 2006.
- [13] Z. Liu, S. Durant, H. Lee, Y. Pikus, N. Fang, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, “Far-field optical superlens,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 403–408, 2007.
- [14] W. Cai, D. A. Genov, and V. M. Shalaev, “Superlens based on metal-dielectric composites,” *Physical review B*, vol. 72, no. 19, p. 193101, 2005.
- [15] W. Cai and V. M. Shalaev, *Optical metamaterials*, vol. 10. Springer, 2010.
- [16] Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, “Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects,” *science*, vol. 315, no. 5819, pp. 1686–1686, 2007.
- [17] Z. Jacob, L. V. Alekseyev, and E. Narimanov, “Optical hyperlens : far-field imaging beyond the diffraction limit,” *Optics express*, vol. 14, no. 18, pp. 8247–8256, 2006.
- [18] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, “Controlling electromagnetic fields,” *Science*, vol. 312, pp. 1780–2, june 2006.
- [19] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, “Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies,” *Science*, vol. 314, pp. 977–80, november 2006.

- [20] A. Alù and N. Engheta, “Enhanced directivity from subwavelength infrared/optical nano-antennas loaded with plasmonic materials or metamaterials,” *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, vol. 55, no. 11, pp. 3027–3039, 2007.
- [21] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, “Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas,” *Nature*, vol. 492, no. 7427, pp. 86–89, 2012.
- [22] N. Engheta, A. Salandrino, and A. Alù, “Circuit elements at optical frequencies : nanoinductors, nanocapacitors, and nanoresistors,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 9, p. 095504, 2005.
- [23] N. Engheta, “Circuits with light at nanoscales : optical nanocircuits inspired by metamaterials,” *Science*, vol. 317, no. 5845, pp. 1698–1702, 2007.
- [24] A. Alù and N. Engheta, “All optical metamaterial circuit board at the nanoscale,” *Physical review letters*, vol. 103, no. 14, p. 143902, 2009.
- [25] A. N. Grigorenko, H. F. Gleeson, Y. Zhang, A. A. Firsov, I. Y. Khrushchev, and J. Petrovic, “Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies,” *Nature*, vol. 438, p. 335, 2005.
- [26] G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, “Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength,” *Opt Lett*, vol. 32, no. 1, pp. 53–5, 2007.
- [27] V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, and A. V. Kildishev, “Negative index of refraction in optical metamaterials,” *Optics Letters*, vol. 30, no. 24, pp. 3356–3358, 2005.
- [28] J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal, and X. Zhang, “Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index,” *Nature*, vol. 455, no. 7211, pp. 376–379, 2008.
- [29] C. M. Soukoulis and M. Wegener, “Past achievements and future challenges in the development of three-dimensional photonic metamaterials,” *Nature Photonics*, vol. 5, no. 9, pp. 523–530, 2011.
- [30] M. Treguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, *et al.*, “Synthesis of non-spherical gold nanoparticles,” *Gold Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 195–207, 2008.
- [31] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, and C. J. Orendorff, “One-Dimensional colloidal gold and silver nanostructures,” *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no. 19, pp. 7544–7554, 2006.
- [32] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, “Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes,” *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005. PMID : 15826010.
- [33] Y. Sun and Y. Xia, “Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles,” *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–2179, 2002.
- [34] S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, and Y. Xia, “Gold nanocages for biomedical applications,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 20, pp. 3177–3184, 2007.
- [35] S. Oldenburg, R. Averitt, S. Westcott, and N. Halas, “Nanoengineering of optical resonances,” *Chemical Physics Letters*, vol. 288, no. 2-4, pp. 243–247, 1998.
- [36] S. S. Shankar, S. Bhargava, and M. Sastry, “Synthesis of gold nanospheres and nanotriangles by the turkevich approach,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, no. 10, pp. 1721–1727, 2005.
- [37] N. Malikova, I. Pastoriza-Santos, M. Schierhorn, N. A. Kotov, and L. M. Liz-Marzán, “Layer-by-Layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles : Control of interparticle interactions,” *Langmuir*, vol. 18, no. 9, pp. 3694–3697, 2002.
- [38] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, “Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals,” *Nature Materials*, vol. 2, no. 6, pp. 382–385, 2003. PMID : 12764357.
- [39] E. Hao, S. Li, R. C. Bailey, S. Zou, G. C. Schatz, and J. T. Hupp, “Optical properties of metal nanoshells,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 4, pp. 1224–1229, 2004.

- [40] L. M. Liz-Marzán, “Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 1, pp. 32–41, 2006.
- [41] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, and T. Li, “anisotropic metal nanoparticles : synthesis, assembly, and optical application.,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 29, pp. 13857–13870, 2005.
- [42] S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, and S. Ravaine, “Synthesis of daisy-shaped and multipod-like silica/polystyrene nanocomposites,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 9, pp. 1677–1682, 2004.
- [43] L. D. Landau, J. Bell, M. Kearsley, L. Pitaevskii, E. Lifshitz, and J. Sykes, *Electrodynamics of continuous media*, vol. 8. Elsevier, 1984.
- [44] A. Salandrino, N. Engheta, *et al.*, “Negative effective permeability and left-handed materials at optical frequencies,” *Optics express*, vol. 14, no. 4, pp. 1557–1567, 2006.
- [45] V. A. Podolskiy, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev, “Plasmon modes in metal nanowires and left-handed materials,” *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 11, no. 01, pp. 65–74, 2002.
- [46] A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, “Plasmonic nanowire metamaterials,” in *Negative-refraction metamaterials : Fundamental Principles and Applications* (G. Eleftheriades and K. G. Balmain, eds.), ch. 8, p. 313, A John Wiley & Sons, inc., 1<sup>st</sup> ed., 2005.
- [47] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, C. M. Soukoulis, and S. Linden, “Cut-wire pairs and plate pairs as magnetic atoms for optical metamaterials,” *Optics Letters*, vol. 30, no. 23, pp. 3198–3200, 2005.
- [48] C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J. Zhou, T. Koschny, and C. Soukoulis, “Magnetic metamaterials at telecommunication and visible frequencies,” *Physical review letters*, vol. 95, no. 20, p. 203901, 2005.
- [49] G. Shvets and Y. A. Urzhumov, “Engineering the electromagnetic properties of periodic nanostructures using electrostatic resonances,” *Physical review letters*, vol. 93, no. 24, p. 243902, 2004.
- [50] M. L. Povinelli, S. G. Johnson, J. Joannopoulos, and J. Pendry, “Toward photonic-crystal metamaterials : Creating magnetic emitters in photonic crystals,” *Applied physics letters*, vol. 82, no. 7, pp. 1069–1071, 2003.
- [51] S. O’Brien, D. McPeake, S. Ramakrishna, and J. Pendry, “Near-infrared photonic band gaps and nonlinear effects in negative magnetic metamaterials,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 24, p. 241101, 2004.
- [52] V. A. Podolskiy and E. E. Narimanov, “Strongly anisotropic waveguide as a nonmagnetic left-handed system,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 20, p. 201101, 2005.
- [53] A. Mihi, M. Ocaña, and H. Míguez, “Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 17, pp. 2244–2249, 2006.
- [54] K. B. Blodgett, “Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935.
- [55] V. Ponsinet, A. Aradian, P. Barois, and S. Ravaine, “Self-assembly and nanochemistry techniques for the fabrication of metamaterials,” in *Handbook of metamaterials : Applications of Metamaterials*.
- [56] A. Baron, A. Iazzolino, K. Ehrhardt, J.-B. Salmon, A. Aradian, V. Kravets, A. N. Grigorenko, J. Leng, A. Le Beulze, M. Tréguer-Delapierre, *et al.*, “Bulk optical metamaterials assembled by microfluidic evaporation,” *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 11, pp. 1792–1797, 2013.
- [57] G. A. Ozin and A. C. Arsenault, *Nanochemistry : a chemical approach to nanomaterials*. Royal Society of Chemistry, 2005.

- [58] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, and S. O'Brien, "Structural characterization of self-assembled multifunctional binary nanoparticle superlattices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 11, pp. 3620–3637, 2006.
- [59] C. Simovski and S. Tretyakov, "Towards isotropic negative magnetism in the visible range," *arXiv preprint arXiv :0806.3512*, 2008.
- [60] C. Rockstuhl, F. Lederer, C. Etrich, T. Pertsch, and T. Scharf, "Design of an artificial three-dimensional composite metamaterial with magnetic resonances in the visible range of the electromagnetic spectrum," *Physical review letters*, vol. 99, no. 1, p. 017401, 2007.
- [61] N. Guth, B. Gallas, J. Rivory, J. Grand, A. Ourir, G. Guida, R. Abdeddaim, C. Jouvaud, and J. de Rosny, "Optical properties of metamaterials : Influence of electric multipoles, magnetoelectric coupling, and spatial dispersion," *Physical Review B*, vol. 85, no. 11, p. 115138, 2012.
- [62] D. Smith, D. Vier, T. Koschny, and C. Soukoulis, "Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials," *Physical Review E*, vol. 71, no. 3, p. 036617, 2005.
- [63] C. Menzel, T. Paul, C. Rockstuhl, T. Pertsch, S. Tretyakov, and F. Lederer, "Validity of effective material parameters for optical fishnet metamaterials," *Physical Review B*, vol. 81, no. 3, p. 035320, 2010.
- [64] C. Simovski and S. Tretyakov, "On effective electromagnetic parameters of artificial nanostructured magnetic materials," *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 8, no. 4, pp. 254–263, 2010.
- [65] "Nanostructured metamaterials - exchange between experts in electromagnetics and material science," 2010.
- [66] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, "Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films," *Thin Solid Films*, vol. 21, no. 1, pp. 173–187, 1974.
- [67] D. Dalacu and L. Martinu, "Optical properties of discontinuous gold films : finite-size effects," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 18, no. 1, pp. 85–92, 2001.
- [68] E. S. Kooij, H. Wormeester, E. M. Brouwer, E. van Vroonhoven, A. van Silfhout, and B. Poelsema, "Optical characterization of thin colloidal gold films by spectroscopic ellipsometry," *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4401–4413, 2002.
- [69] D.-S. Wang and C.-W. Lin, "Density-dependent optical response of gold nanoparticle monolayers on silicon substrates," *Optics letters*, vol. 32, no. 15, pp. 2128–2130, 2007.
- [70] G. Dolling, M. Wegener, and S. Linden, "Realization of a three-functional-layer negative-index photonic metamaterial," *Optics letters*, vol. 32, no. 5, pp. 551–553, 2007.
- [71] N. Liu, H. Guo, L. Fu, S. Kaiser, H. Schweizer, and H. Giessen, "Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies," *Nature materials*, vol. 7, no. 1, pp. 31–37, 2007.
- [72] K. O'Brien, N. Lanzillotti-Kimura, H. Suchowski, B. Kante, Y. Park, X. Yin, and X. Zhang, "Reflective interferometry for optical metamaterial phase measurements," *Optics letters*, vol. 37, no. 19, pp. 4089–4091, 2012.
- [73] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, "Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial," *Science*, vol. 312, no. 5775, pp. 892–894, 2006.
- [74] W. J. Padilla, D. R. Smith, and D. N. Basov, "Spectroscopy of metamaterials from infrared to optical frequencies," *JOSA B*, vol. 23, no. 3, pp. 404–414, 2006.
- [75] E. Pshenay-Severin, F. Setzpfandt, C. Helgert, U. Hübner, C. Menzel, A. Chipouline, C. Rockstuhl, A. Tünnermann, F. Lederer, and T. Pertsch, "Experimental determination of the dispersion relation of light in metamaterials by white-light interferometry," *JOSA B*, vol. 27, no. 4, pp. 660–666, 2010.
- [76] F. Hiroyuki, *Spectroscopic Ellipsometry : Principles and Applications*. wiley ed., 2007.
- [77] R. M. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland. sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987.

- [78] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, and H. Zorc, “Optical properties of gold island films – a spectroscopic ellipsometry study,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2946–2950, 2011.
- [79] R. Verre, M. Modreanu, O. Ualibek, D. Fox, K. Fleischer, C. Smith, H. Zhang, M. Pemble, J. McGilp, and I. Shvets, “General approach to the analysis of plasmonic structures using spectroscopic ellipsometry,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 23, p. 235428, 2013.
- [80] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [81] M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. de Martino, K. Fleischer, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Esser, M. Galliet, *et al.*, “Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale : state-of-the-art, potential, and perspectives,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 7, pp. 1521–1554, 2009.
- [82] T. Oates, H. Wormeester, and H. Arwin, “Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry,” *Progress in Surface Science*, vol. 86, no. 11, pp. 328–376, 2011.
- [83] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. New Jersey, USA : John Wiley & Sons, Inc., 3 ed., 1991.
- [84] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. CUP Archive, 1999.
- [85] F. Capolino, *Theory and phenomena of metamaterials*, pp. 26–5. CRC Press, 2009.
- [86] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, p. 790. CUP Archive, 1999.
- [87] A. R. Forouhi and I. Bloomer, “Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 10, p. 7018, 1986.
- [88] A. R. Forouhi and I. Bloomer, “Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics,” *Physical Review B*, vol. 38, no. 3, p. 1865, 1988.
- [89] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, and M. L. de La Chapelle, “Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 8, p. 085416, 2005.
- [90] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical Review B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [91] O. Kidwai, S. Zhukovsky, and J. Sipe, “Effective-medium approach to planar multilayer hyperbolic metamaterials : Strengths and limitations,” *Physical Review A*, vol. 85, no. 5, p. 053842, 2012.
- [92] P. Shekhar, J. Atkinson, and Z. Jacob, “Hyperbolic metamaterials : fundamentals and applications,” *Nano Convergence*, vol. 1, no. 1, p. 14, 2014.
- [93] H. Lee, Z. Liu, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, “Development of optical hyperlens for imaging below the diffraction limit,” *Optics express*, vol. 15, no. 24, pp. 15886–15891, 2007.
- [94] J. Rho, Z. Ye, Y. Xiong, X. Yin, Z. Liu, H. Choi, G. Bartal, and X. Zhang, “Spherical hyperlens for two-dimensional sub-diffractive imaging at visible frequencies,” *Nature communications*, vol. 1, p. 143, 2010.
- [95] J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, and X. Zhang, “Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires,” *Science*, vol. 321, no. 5891, pp. 930–930, 2008.
- [96] A. J. Hoffman, L. Alekseyev, S. S. Howard, K. J. Franz, D. Wasserman, V. A. Podolskiy, E. E. Narimanov, D. L. Sivco, and C. Gmachl, “Negative refraction in semiconductor metamaterials,” *Nature materials*, vol. 6, no. 12, pp. 946–950, 2007.
- [97] Z. Jacob, J.-Y. Kim, G. Naik, A. Boltasseva, E. Narimanov, and V. Shalaev, “Engineering photonic density of states using metamaterials,” *Applied Physics B*, vol. 100, no. 1, pp. 215–218, 2010.
- [98] M. Noginov, H. Li, Y. A. Barnakov, D. Dryden, G. Nataraj, G. Zhu, C. Bonner, M. Mayy, Z. Jacob, and E. Narimanov, “Controlling spontaneous emission with metamaterials,” *Optics letters*, vol. 35, no. 11, pp. 1863–1865, 2010.

- [99] L. G. Parratt, "Surface studies of solids by total reflection of x-rays," *Physical review*, vol. 95, no. 2, p. 359, 1954.
- [100] S. A. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [101] S. Underwood and P. Mulvaney, "Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids," *Langmuir*, vol. 10, no. 10, pp. 3427–3430, 1994.
- [102] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer, "An analytic model for the optical properties of gold," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 16, 2006.
- [103] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. New York, Wiley-Interscience, 1983.
- [104] J. M. Garnett, "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. ii," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, pp. 237–288, 1906.
- [105] D. J. Bergman, "The dielectric constant of a composite material - a problem in classical physics," *Physics Reports*, vol. 43, no. 9, pp. 377–407, 1978.
- [106] B. Felderhof and R. Jones, "Effective dielectric constant of dilute suspensions of spheres," *Physical Review B*, vol. 39, no. 9, p. 5669, 1989.
- [107] C. Pecharroman and F. J. Gordillo-Vazquez, "Expansion of the spectral representation function of a composite material in a basis of legendre polynomials : Experimental determination and analytic approximations," *Physical Review B*, vol. 74, no. 3, p. 035120, 2006.
- [108] J. Sturm, P. Grosse, S. Morley, and W. Theiss, "Far infrared optical properties of metal-insulator composites," *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 26, no. 1, pp. 195–197, 1993.
- [109] A. R. Day, A. Grant, A. Sievers, and M. Thorpe, "Spectral function of composites from reflectivity measurements," *Physical review letters*, vol. 84, no. 9, p. 1978, 2000.
- [110] R. G. Barrera, G. Monsivais, and W. L. Mochan, "Renormalized polarizability in the maxwell garnett theory," *Physical Review B*, vol. 38, no. 8, p. 5371, 1988.
- [111] L. G. Grechko, V. N. Pustovit, and K. W. Whites, "Dielectric function of aggregates of small metallic particles embedded in host insulating matrix," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 14, pp. 1854–1856, 2000.
- [112] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen," *Annals of Physics (Leipzig)*, vol. 24, pp. 636 – 679, 1935.
- [113] A. Sihvola, "Mixing rules with complex dielectric coefficients," *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, vol. 1, no. 4, pp. 393–415, 2000.
- [114] A. Pinchuk and G. Schatz, "Anisotropic polarizability tensor of a dimer of nanospheres in the vicinity of a plane substrate," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, p. 2209, 2005.
- [115] D. Bedeaux and J. Vlieger, *Optical Properties Of Surfaces*. World Scientific Publishing Company, 2 ed., 2004.
- [116] J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, D. Manchon, and M. Pellarin, "Optical properties of a particle above a dielectric interface : cross sections, benchmark calculations, and analysis of the intrinsic substrate effects," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 12, pp. 6383–6398, 2013.
- [117] J. C. Canit and J. Badoz, "New design for a photoelastic modulator," *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 4, pp. 592–594, 1983.
- [118] S. Jaspersion and S. Schnatterly, "An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique," *Review of Scientific Instruments*, vol. 40, no. 6, pp. 761–767, 1969.
- [119] V. M. Bermudez and V. H. Ritz, "Wavelength-scanning polarization-modulation ellipsometry : some practical considerations," *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 4, pp. 542–552, 1978.

- [120] J. E. Akin, *Finite element analysis for undergraduates*, vol. 10. Academic Press London, 1986.
- [121] A. R. Mitchell and R. Wait, *The finite element method in partial differential equations*. Wiley New York, 1977.
- [122] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, “The size and shape factor in colloidal systems,” *A General Discussion of the Faraday Society*, vol. 11, p. 55, 1951.
- [123] G. Frens, “Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions,” *Nature*, vol. 241, no. 105, pp. 20–22, 1973.
- [124] G. Decher, J. Hong, and J. Schmitt, “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : Iii. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces,” *Thin Solid Films*, vol. 210-211 Part 2, no. 0, pp. 831–835, 1992.
- [125] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie (1956)*. Dunod.
- [126] J. Vieaud, *Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d’or*. PhD thesis, Thèse : Université de Bordeaux1, 2011.
- [127] D. Prot, D. Stout, J. Lafait, N. Pinçon, B. Palpant, and S. Debrus, “Local electric field enhancements and large third-order optical nonlinearity in nanocomposite materials,” *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 4, no. 5, p. S99, 2002.
- [128] J. Vieaud, O. Merchiers, M. Rajaoarivelo, M. Warenghem, Y. Borensztein, V. Ponsinet, and A. Aradian, “Plasmonic couplings in disordered polymer and gold nanoparticle composites, described by an empirical effective medium law.” En préparation.
- [129] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, “Block copolymer thermodynamics : theory and experiment,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 41, no. 1, pp. 525–557, 1990.
- [130] D. W. Berreman, “Optics in stratified and anisotropic media :  $4 \times 4$ -matrix formulation,” *JOSA*, vol. 62, no. 4, pp. 502–510, 1972.
- [131] G. Jellison Jr and F. Modine, “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, 1996.
- [132] G. Jellison Jr and F. Modine, “Erratum : Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region [appl. phys. lett. 69, 371 (1996)],” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 14, pp. 2137–2137, 1996.



# **Titre : Mesures, modélisations et simulations numériques des propriétés optiques effectives de métamatériaux auto-assemblés**

**Résumé :** Ce travail de thèse a été consacré à l'étude expérimentale, théorique et numérique de métamatériaux auto-assemblés constitués de nanoparticules d'or, opérant dans la gamme du visible. Nous nous sommes intéressés à trois types de structures différentes et avons analysé leurs propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique.

Nous avons étudié expérimentalement et numériquement l'effet de la proximité d'un substrat de haut indice sur la réponse plasmonique d'une nanoparticule, grâce à un système expérimental constitué de monocouches de nanoparticules d'or sur une multicouche de polyélectrolytes. Nous avons discuté d'un effet d'exaltation de la section efficace d'absorption des nanoparticules aux plus faibles distances au substrat. Nous avons montré que des films composites denses de polymère et de nanoparticules d'or ont des réponses contrôlées par la fraction en or et qu'ils se comportent, à haute fraction en or, soit comme des diélectriques soit comme des métaux selon la gamme de fréquence. Nous avons développé un modèle phénoménologique, adapté à de nombreuses situations, qui décrit bien les propriétés optiques des films. Enfin, nous avons étudié des nanocomposites lamellaires à base de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or. Nous avons montré comment avoir accès, pour certains systèmes, à l'extraction et la modélisation de leur anisotropie de permittivité, qui est affectée par la résonance plasmonique des nanoparticules.

**Mots-clés :** Électromagnétisme, métamatériaux, auto-assemblage, nanocomposite, ellipsométrie, milieu effectif, nanoparticules

---

**Abstract :** This PhD work was dedicated to the experimental, theoretical and numerical study of the optical properties of self-assembled metamaterials made of gold nanoparticles, operating at visible frequencies. We were interested in three different structure types and analyzed their optical properties experimentally by spectroscopic ellipsometry.

We studied the effect of a high index substrate proximity on the plasmonic response of gold nanoparticles, both experimentally and numerically, on nanoparticle monolayers deposited onto polyelectrolytes multilayers. We discuss an enhancement effect of the nanoparticle absorption cross-section for small distances to the substrate. Dense polymer/gold nanoparticles composite films were shown to have tunable optical properties depending on their gold filling fraction and to behave, at high filling fraction, like a dielectric or a metal depending on the frequency range. We developed a phenomenological model, adapted to a large number of cases, which successfully describes the films optical properties. Finally, lamellar films made of block copolymers and gold nanoparticles were studied. We have shown how to access, for certain structural conditions, the extraction and the modelisation of the effective permittivity anisotropy, affected by the resonance of the nanoparticles.

**Keywords :** Electromagnetism, metamaterials, self-assembly, nanocomposite, ellipsometry, effective medium, nanoparticles

---

**Unité de recherche**

Centre de Recherche Paul Pascal – CNRS, UPR 8641  
115, avenue Albert Schweitzer, 33600 PESSAC